

---

---

# Hydrothermale Carbonisierung von holzartiger Biomasse und Modellsubstanzen



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieurs  
(Dr.-Ing.)

Dissertation  
von Fabian Bär

Erstgutachter : Prof. Dr.-Ing. H. Vogel  
Zweitgutachter : PD Dr. S. Immel

Darmstadt 2018

---

---

Bär, Fabian: Hydrothermale Carbonisierung von holzartiger Biomasse und  
Modellsubstanzen

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung auf TUpriints: 2018

Tag der Einreichung: 24. April 2018

Tag der mündlichen Prüfung: 09. Juli 2018

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

*<http://creativecommons.org/licenses/>*

---

---

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von 12.2013 bis 07.2018 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie an der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

### **Veröffentlichungsliste**

#### **Zeitschriften**

Bär, F., Schedlbauer, T., Curtze, J. H., Dörr, T., Drochner, A. und Vogel, H. (2016). *Hydrothermale Carbonisierung von Furfural*. DBFZ – 2. HTP-Fachforum, 20-29. ISBN: 978-3-946629-06-1

Bär, F., Riehl, R., Curtze, J. H., Dörr, T., Drochner, A. und Vogel, H. (2016). *Hydrothermale Carbonisierung von Buchenholz*. Chemie Ingenieur Technik, 88: 1341. doi:10.1002/cite.201650203

#### **Vorträge**

Bär, F., Riehl, R., Curtze, J. H., Dörr, T., Drochner, A. und Vogel, H. (09/2016). *Hydrothermale Carbonisierung von Buchenholz*. ProcessNet-Jahrestagung und 32. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen, Aachen.

Bär, F., Schedlbauer, T., Curtze, J. H., Dörr, T., Drochner, A. und Vogel, H. (09/2016). *Hydrothermale Carbonsierung von Furfural*. Fachforum: Hydrothermale Prozesse, Leipzig.

---

## Danksagung

---

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel möchte ich mich für die Möglichkeit diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu können, sowie das entgegengebrachte Vertrauen und die Unterstützung bedanken.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. A. Drochner für die nicht nur fachlichen Diskussionen bedanken.

Danke an Frau Kornelia Thomalla für die vielen interessanten Gespräche, die guten Ratschläge, Unterstützung sowie den vorzüglichen Tee.

An den Arbeitskreis: Vielen Dank für eure Unterstützung, die schönen Momente und die Erinnerungen! Allen voran Maurice Heid, Christian Pfeifer, Stefan Knoche, Ingo Gerhold, Timo Dörr, Elisabeth Hocke, Nadine Menning, Niklas Gora, Jan Henning Curtze, Cordula Scholz,...

Weiterhin Dank an: Peter Ohlemüller, Johannes Pilakowski, Dominik Götz, Martin Lukas, Christina Spanheimer, Tim Herdt.

Dank auch an meine Eltern für die Unterstützung und Geduld.

---

## Inhaltsverzeichnis

---

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | Einleitung .....                          | 1  |
| 2     | Aufgabenstellung .....                    | 3  |
| 3     | Theorie .....                             | 4  |
| 3.1   | Biomasse .....                            | 4  |
| 3.1.1 | Hemicellulose .....                       | 7  |
| 3.1.2 | Cellulose.....                            | 8  |
| 3.1.3 | Lignin .....                              | 12 |
| 3.1.4 | Furfural .....                            | 16 |
| 3.2   | Stand der Technik - HTC .....             | 22 |
| 3.2.1 | AVA-CO2 AG .....                          | 22 |
| 3.2.2 | Grenol GmbH .....                         | 23 |
| 3.2.3 | TerraNova Energy GmbH.....                | 25 |
|       | Separationsansatz .....                   | 27 |
| 4     | Apparaturen und Versuchsdurchführung..... | 29 |
| 5     | Ergebnisse und Diskussion .....           | 34 |
| 5.1   | HTC von Xylose und Furfural .....         | 34 |
| 5.1.1 | Reaktionsnetz und Modellierung .....      | 34 |
| 5.1.2 | Feststoff.....                            | 53 |
| 5.1.3 | Zusammenfassung .....                     | 66 |
| 5.2   | HTC von Buchenholz.....                   | 67 |
| 5.2.1 | Flüssige Phase .....                      | 67 |
| 5.2.2 | Gasphase .....                            | 69 |
| 5.2.3 | Feststoff.....                            | 69 |
| 5.2.4 | Zusammenfassung .....                     | 77 |
| 6     | Zusammenfassung .....                     | 79 |
| 7     | Ausblick .....                            | 80 |
| 8     | Literaturverzeichnis .....                | 81 |
| 9     | Anhang .....                              | 88 |

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

|                  |  |
|------------------|--|
| 5-HMF            | 5-Hydroxymethylfurfural  |
| C <sub>eff</sub> | Kohlenstoffeffizienz   |
| DRIFTS           | diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie |
| GC               | Gaschromatographie   |
| HPLC             | Hochleistungsflüssigkeitschromatographie                       |
| HTC              | Hydrothermale Carbonisierung                                   |
| MS               | Massenspektrometer   |
| NMR              | Kernspinresonanzspektroskopie                                  |
| REM              | Rasterelektronenmikroskop                                      |
| TEM              | Transmissionselektronenmikroskop                               |
| TG/DTA           | Thermogravimetrie / Differenzthermoanalyse                     |
| TPD              | temperaturprogrammierte Desorption                             |
| t <sub>R</sub>   | Reaktionsdauer   |

---

## Abbildungsverzeichnis

---

|                        |   |    |
|------------------------|---|----|
| <b>Abbildung 2.1:</b>  | Schematische Darstellung des Separationsansatzes für die HTC von Biomasse. ....   | 3  |
| <b>Abbildung 3.1:</b>  | Schematische Darstellung des Kohlenstoffkreislaufes nach [Wol 2009] aus [Bae 2013]. ....  | 4  |
| <b>Abbildung 3.2:</b>  | Aufbau einer Holzfaser [Tha 2014]. ....   | 5  |
| <b>Abbildung 3.3:</b>  | Schematischer Reaktionsverlauf der Umwandlung von D-Xylose [Kan 2012].  | 7  |
| <b>Abbildung 3.4:</b>  | Schema der Kohlebildung von Cellulose mit dem Kern-Schale Modell [Sev 2009b]. ....  | 9  |
| <b>Abbildung 3.5:</b>  | Schema des Bildungsprozesses über Dehydratisierung der Zucker über Emulsionspolymerisation.                      A) Dehydratisierung                      B) Mizellenbildung<br>C) Mizellenwachstum. [Wan 2002]. .... | 10 |
| <b>Abbildung 3.6:</b>  | Schematische Darstellung des Dehydratisierungs- und Verkohlungsprozesses von a) Glucose b) Fructose [Yao 2007]. ....  | 11 |
| <b>Abbildung 3.7:</b>  | Die wichtigsten Vorläufer des Lignins, (1) p-Coumarly-, (2) Coniferyl- und (3) Sinapylalkohol. ....   | 12 |
| <b>Abbildung 3.8:</b>  | Struktur eines Rotbuchenlignins [Nim1974 von Sha2004]. ....   | 13 |
| <b>Abbildung 3.9:</b>  | Reaktionswege von Lignin in überkritischem Wasser [Fan 2008]. ....  | 14 |
| <b>Abbildung 3.10:</b> | Feststoffbildung von Lignin während der HTC [Kan 2012]. ....  | 14 |
| <b>Abbildung 3.11:</b> | Reaktionsnetz von Vanillin in der wässrigen Phase der HTC [Ste 2014]. ....  | 15 |
| <b>Abbildung 3.12:</b> | Reaktionsschema der Feststoffbildung am Beispiel der Oligomerbildung zwischen Phenol und Vanillin [Ste 2014]. ....  | 15 |
| <b>Abbildung 3.13:</b> | Mechanismus der Dehydratisierung von D-Xylose zu Furfural [Hoy 2012]. ..  | 17 |
| <b>Abbildung 3.14:</b> | Acetalisierung von Pentose mit Furfural [Hoy 2012]. ....  | 17 |
| <b>Abbildung 3.15:</b> | Bildung von cyclischen Pentosen mit Furfural [Zei 2000]. ....   | 18 |
| <b>Abbildung 3.16:</b> | Bildung des <i>peri</i> -Difurans mittels Reaktion zweier Succinaldehyd-Moleküle [Mar 1921]. ....   | 19 |
| <b>Abbildung 3.17:</b> | Verharzungsprodukte von Furfural [Gan 1997]. ....   | 19 |
| <b>Abbildung 3.18:</b> | Polymerisation von Furfural nach einem Diels-Alder Mechanismus [Lam 2014]. ....   | 21 |

|                        |   |    |
|------------------------|---|----|
| <b>Abbildung 3.19:</b> | Foto der Industrieanlage „HTC-1“ in Relzow (Deutschland) [And 2012].  | 22 |
| <b>Abbildung 3.20:</b> | Verfahrensschema der GRENOL-HTC-Anlage. Mit freundlicher Genehmigung der GRENOL GmbH [Gre 2017].  | 23 |
| <b>Abbildung 3.21:</b> | Schematisches Konzept des GRENOL-HTC-Prozesses. Mit freundlicher Genehmigung der GRENOL GmbH [Gre 2017].  | 24 |
| <b>Abbildung 3.22:</b> | Ansiedlung des TerraNova®Ultra-Verfahrens in der Klärschlamm Entsorgung [But 2017].   | 25 |
| <b>Abbildung 3.23:</b> | Schematisches Fließbild des TerraNova®Ultra-Verfahrens [But 2017].  | 26 |
| <b>Abbildung 4.1:</b>  | Darstellung der verwendeten Reaktoren (Volumen: 30 ml links, 3 ml rechts) [Pfe 2011].   | 30 |
| <b>Abbildung 5.1:</b>  | Reaktionsschema nach Dunlop et al. [Dun 1948].  | 35 |
| <b>Abbildung 5.2:</b>  | Vorgeschlagener Mechanismus nach Garrett et al. [Gar 1969].   | 35 |
| <b>Abbildung 5.3:</b>  | Modell der Furfural-Bildung nach [Ant 1991].  | 36 |
| <b>Abbildung 5.4:</b>  | Modell der Xyloseumsetzung nach [Oef 1992].   | 36 |
| <b>Abbildung 5.5:</b>  | Ermitteltes Reaktionsmodell der HTC von Furfural sowie von Xylose (hinterlegt). In blau dargestellt sind die bei der jeweils „frei“ werdende Kohlenstoffe, die in den „fehlenden Kohlenstoff“ („D“) reagieren. Xylose reagiert demnach unter anderem zu Ameisensäure und 4 Kohlenstoffäquivalente mit der Geschwindigkeit $k_{XY}$ .<br>AS• | 38 |
| <b>Abbildung 5.6:</b>  | Übersicht über das Modell dieser Arbeit.  | 39 |
| <b>Abbildung 5.7:</b>  | Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf des erhaltenen Feststoffes. Ein Mol Feststoff entspricht einem Mol Kohlenstoff.   | 44 |
| <b>Abbildung 5.8:</b>  | Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf von Xylose und Glykolsäure bei der HTC von Xylose.  | 44 |
| <b>Abbildung 5.9:</b>  | Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf von Furfural.   | 45 |
| <b>Abbildung 5.10:</b> | Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf von Maleinsäure.  | 46 |
| <b>Abbildung 5.11:</b> | Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf von meso-Erythritol.  | 46 |



|                        |   |    |
|------------------------|---|----|
| <b>Abbildung 5.12:</b> | Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf von Propionsäure. ....  | 46 |
| <b>Abbildung 5.13:</b> | Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf von Formaldehyd. ....   | 47 |
| <b>Abbildung 5.14:</b> | Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf von Ameisensäure. ....  | 48 |
| <b>Abbildung 5.15:</b> | Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf von Lävulinsäure.....   | 48 |
| <b>Abbildung 5.16:</b> | Modellierte Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf der vollständig gelösten Gasphase. Hierbei ist ein Mol Gas gleich ein Mol Kohlenstoff. ....   | 48 |
| <b>Abbildung 5.17:</b> | Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf von Bernsteinsäure. ....  | 49 |
| <b>Abbildung 5.18:</b> | Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf von Essigsäure. ....  | 49 |
| <b>Abbildung 5.19:</b> | Modellierte Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf der Modellspezies X. ....   | 49 |
| <b>Abbildung 5.20:</b> | Modellierte Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf der Modellspezies Y. ....   | 50 |
| <b>Abbildung 5.21:</b> | Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf des „fehlenden Kohlenstoffes“. ....   | 50 |
| <b>Abbildung 5.22:</b> | Elementare Zusammensetzung von Furfural- und Xylose-Kohle, sowie die Kohlenstoffeffizienz bezogen auf den Feststoff der Reaktion. Zusätzlich sind die Bulkzusammensetzungen von Reaktionen aus der Literatur gezeigt (Linien; (Vgl. Kapitel 3.1.4)). Zusammensetzung Xylose: C = 40 % (g g <sup>-1</sup> ), H = 6,7 % (g g <sup>-1</sup> ), O = 53,3 % (g g <sup>-1</sup> ). .... | 54 |
| <b>Abbildung 5.23:</b> | Ausbeuteverlauf bei der HTC von Furfural unter Zugabe von Natriumcarbonat und Essigsäure. ....  | 56 |
| <b>Abbildung 5.24:</b> | Analog Scan der Furfural-Probe (nach HTC bei 200 °C für 24 h) [Sch 2015].   | 58 |
| <b>Abbildung 5.25:</b> | Auftragung der resultierenden Ionenströme aus der TPD von Furfural-Kohle bei 10 K min <sup>-1</sup> , 100 ml min <sup>-1</sup> Argon und 50 mg Probeneinwaage gegen die Temperatur [Sch 2015]. ....   | 59 |

|                        |  |    |
|------------------------|--|----|
| <b>Abbildung 5.26:</b> | Durchführung der Temperaturbehandlung am Beispiel der Furfural-Probe (nach HTC bei 200 °C für 24 h) bei 550 °C [Bae 2013].   | 59 |
| <b>Abbildung 5.27:</b> | DRIFT-Spektren der Furfural-Kohle nach der Temperaturbehandlung in der TG bei der jeweiligen Temperatur [Sch 2015].  | 60 |
| <b>Abbildung 5.28:</b> | Ergebnisse der Bandenzuordnung für Furfural-Kohle [Sch 2015].  | 60 |
| <b>Abbildung 5.29:</b> | Schematische Darstellung der Integrationsbereiche 1-4 an einem DRIFT-Spektrum.   | 61 |
| <b>Abbildung 5.30:</b> | Auftragung der Bandenintegrale der verschiedenen Integrationsbereiche nach der Verweilzeit bei unterschiedlichen Temperaturen [Sch 2015].  | 62 |
| <b>Abbildung 5.31:</b> | DRIFT-Spektren für die HTC von Xylose bei 150, 200 und 250 °C Reaktionstemperatur.   | 64 |
| <b>Abbildung 5.32:</b> | Massenanteile der gemessenen gelösten Produkte in der wässrigen Phase bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionsdauern.  | 68 |
| <b>Abbildung 5.33:</b> | Bestandteile der Gasphase nach der HTC von Buchenholz (200 °C, 113 h).   | 69 |
| <b>Abbildung 5.34:</b> | DRIFT-Spektren der umgesetzten Buchenholzspäne B bei 200 °C (oben) und 250 °C (unten).   | 70 |
| <b>Abbildung 5.35:</b> | REM-Aufnahme des Feststoffes nach der Hydrothermalen Umsetzung bei 200 °C und verschiedenen Verweilzeiten.   | 72 |
| <b>Abbildung 5.36:</b> | Auftragung des Brennwertes gegen die Reaktionsdauer bei unterschiedlichen Temperaturen. Die obere Hälfte zeigt die Energiedichte der erhaltenen Kohle, während die untere Abbildung die über die Kohle erhaltene Gesamtenergie des umgesetzten Buchenholzes zum eingesetzten Rohstoff darstellt. | 73 |
| <b>Abbildung 5.37:</b> | Vergleich des linear errechneten gegenüber den gemessenen Werten der Elementarzusammensetzung (mit reinem Buchenholz) und Ausbeute bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionsdauern.   | 76 |
| <b>Abbildung 9.1:</b>  | Ausbeute von Cellulose nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung.   | 89 |
| <b>Abbildung 9.2:</b>  | Kohlenstoffgehalt von Cellulose nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung.  | 89 |
| <b>Abbildung 9.3:</b>  | Wasserstoffgehalt von Cellulose nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung.  | 90 |

---

|                        |   |    |
|------------------------|---|----|
| <b>Abbildung 9.4:</b>  | Sauerstoffgehalt von Cellulose nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung. .... | 90 |
| <b>Abbildung 9.5:</b>  | Ausbeute von Lignin nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung. ....            | 91 |
| <b>Abbildung 9.6:</b>  | Kohlenstoffgehalt von Lignin nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung. ....   | 91 |
| <b>Abbildung 9.7:</b>  | Wasserstoffgehalt von Lignin nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung. ....   | 92 |
| <b>Abbildung 9.8:</b>  | Sauerstoffgehalt von Lignin nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung. ....    | 92 |
| <b>Abbildung 9.9:</b>  | Stickstoffgehalt von Lignin nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung. ....    | 93 |
| <b>Abbildung 9.10:</b> | Ausbeute von Xylose nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung. ....            | 93 |
| <b>Abbildung 9.11:</b> | Kohlenstoffgehalt von Xylose nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung. ....   | 94 |
| <b>Abbildung 9.12:</b> | Wasserstoffgehalt von Xylose nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung. ....   | 94 |
| <b>Abbildung 9.13:</b> | Sauerstoffgehalt von Xylose nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung. ....    | 95 |

---

## 1 Einleitung

---

Über den angekündigten Ausstieg der USA aus dem Pariser Abkommen [Pre 2017] sind die politischen Gespräche zur Minderung des zusätzlich ausgestoßenen CO<sub>2</sub> wieder in den Fokus der Öffentlichkeit gerückt. Um den Klimawandel und die damit verbundenen extremen Wetterlagen sowie den Anstieg des Meeresspiegels zu verlangsamen, muss die genutzte Menge an Gas, Kohle und Öl verringert werden - was dem steigenden Bedarf entgegensteht. An diesem Punkt setzen die nachwachsenden Rohstoffe ein. Dabei bleibt die Kohlenstoffmenge in der Atmosphäre konstant und aus Biomasse werden Ersatzprodukte für fossile Energieträger geschaffen. Beispiele hierfür sind „Bio-Diesel“ mit „Rapsölmethylester“ bzw. „E5“/„E10“ mit „Bio-Ethanol“ oder auch „Bio-Gas“. Diese Stoffe werden derzeit hauptsächlich über den gezielten Anbau von Pflanzen wie Zuckerrohr, Mais, Raps oder auch Getreide und deren Weiterverarbeitung erhalten. Die Pflanzen benötigen Agrarflächen, die der Lebensmittelproduktion fehlen. Dadurch entsteht die „Tank vs. Teller“-Diskussion. Um dies langfristig zu vermeiden, ist die Nutzung von Abfallbiomasse gegenüber dem Anbau von Energiepflanzen unabdingbar.

Generell ist Biomasse selbst, unabhängig ob als Abfall oder Kulturpflanze, eine Mischung aus vier Hauptbestandteilen wie Kohlenhydrate, Lignin, Fette/Öle und Proteine. Damit aus Abfällen nutzbare Energie- bzw. Rohstoffträger werden gibt es verschiedene Verfahren. Aus getrocknetem Abfall kann über Pyrolyse mit hohem Material- und Energieaufwand ein Rohöl erhalten werden, das zu Benzin oder Diesel weiterverarbeitet werden kann [Vor 2009]. Mittels der Hydrothermalen Carbonisierung (HTC) kann direkt nasse Abfallbiomasse (Grünschnitt, „Biotonne“,...) aber auch Klärschlamm bei mittleren Reaktionsbedingungen (150-250 °C) in eine energiereiche Bio-Kohle umgewandelt und pelletiert werden.

Dehydratisierung:  $C(H_2O) \rightarrow C + H_2O$  1.1

Damit wird die Biomasse chemisch getrocknet und die physikalische Trocknung stark vereinfacht, wodurch sich die zu transportierende Gesamtmasse stark reduziert. Ebenfalls können mit angepassten HTC-Verfahren rechtliche Rahmenbedingungen wie die Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm erfüllt werden [But 2017].

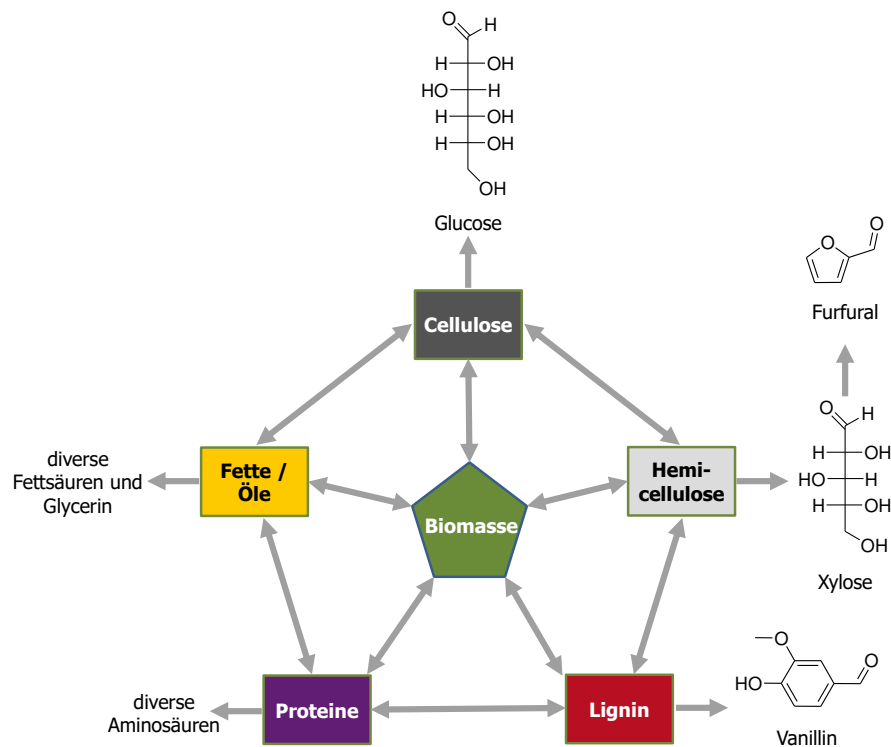
Das Ziel ist die über nachwachsende Rohstoffe bestehende Prozesse, welche auf fossilen Rohstoffen beruhen, nach und nach abzulösen, während sich neue Bio-Plattformchemikalien

---

etablieren. Jedoch gibt es verglichen zu fossilen Rohstofflagerstätten die organischen Abfälle meist nur dezentral. Um geeignete Verfahren zu entwickeln, muss daher die Organisationsstruktur von organischen Abfällen bedacht werden. Durch dezentrale Umwandlung der Abfälle kann mit der einfach anwendbaren Hydrothermalen Carbonisierung an zentralen größeren Anlagen die Bio-Kohle gesammelt und dort genutzt werden. Dabei entsteht ein CO<sub>2</sub>-reiches Abgas und Wärme, womit über CO<sub>2</sub>-Fischer-Tropsch-Synthese Kohlenwasserstoffe synthetisiert werden können. Diese können nun als chemischer Rohstoff oder auch als Treibstoff verwendet werden, sodass die ursprünglichen Pflanzen als CO<sub>2</sub>-Wäscher gesehen werden können. Alles in allem wird dabei lediglich der Schritt der Verrottung von organischen Substanzen zu CO<sub>2</sub> für den Menschen zusätzlich nutzbar gemacht und bereits vorhandene Potentiale ausgeschöpft [Wol 2009].

## 2 Aufgabenstellung

Um zu verstehen, wie sich die Biomasse während der HTC verhält, werden in unserer Arbeitsgruppe die einzelnen Modellsubstanzen getrennt umgesetzt (Separationsansatz) und die Produktphasen der HTC (Feststoff, gelöste Produkte und Gasphase) untersucht. Das Ziel ist es, die einzelnen Biomassebestandteile zu verstehen, um damit Rückschlüsse auf das Reaktionsverhalten von realer Biomasse ziehen zu können. In dieser Arbeit wird zunächst auf die HTC von Xylose, einem Baustein der Hemicellulose und deren Hauptabbauprodukt Furfural eingegangen. Dabei wird das modellierte Reaktionsnetz vorgestellt und der erhaltene Feststoff näher beschrieben. Danach werden die Ergebnisse der HTC von realen Buchenholzspähnen dargestellt und der Separationsansatz durch eine lineare Globalkinetik validiert und damit ein anwenderfreundliches Modell erstellt.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung des Separationsansatzes für die HTC von Biomasse.

---

## 3 Theorie

---

Dieses Kapitel gibt über einen Überblick über den Aufbau von Biomasse und den Stand des Wissens zu den ablaufenden Prozessen bzw. Reaktionen während der HTC. Dabei wird auch auf den Stand der Technik in Bezug auf die Anwendung im Industriemaßstab eingegangen. Das letzte Teilkapitel der Theorie beschreibt kurz den Separationsansatz und alle im Arbeitskreis getätigten Bachelor- und Masterarbeiten sowie Dissertationen auf dem Gebiet der Hydrothermalen Carbonisierung.

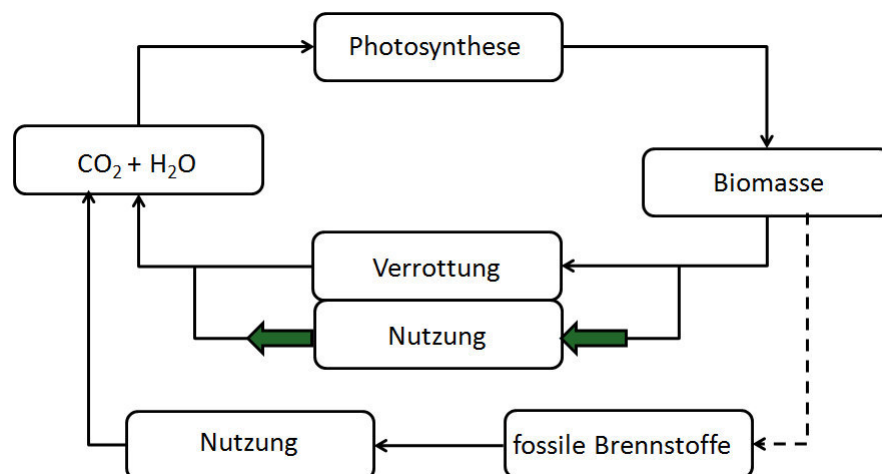
---

### 3.1 Biomasse

---

Der Begriff „Biomasse“ beschreibt viele unterschiedliche Substanzen. Zu den verschiedenen Pflanzen und -resten zählen auch tierische Abfälle und Klärschlamm dazu.

Pflanzliche Biomasse wird über die Photosynthese aus  $\text{CO}_2$  und Wasser gebildet, wobei Sauerstoff freigesetzt wird. Die Biomasse kann im Weiteren durch Bakterien wieder in  $\text{CO}_2$  und Wasser zersetzt oder als nachwachsende Rohstoffe genutzt werden. Die Nutzung fossiler Rohstoffe erhöht die  $\text{CO}_2$ -Menge in der Atmosphäre, wodurch der Klimawandel begünstigt wird. Das Potential der Biomasse liegt somit darin, dass in Form von Kohlenstoffverbindungen die Sonnenenergie gespeichert wird und diese zur Energiegewinnung oder als Rohstoffquelle genutzt werden kann, anstatt zu verrotten.



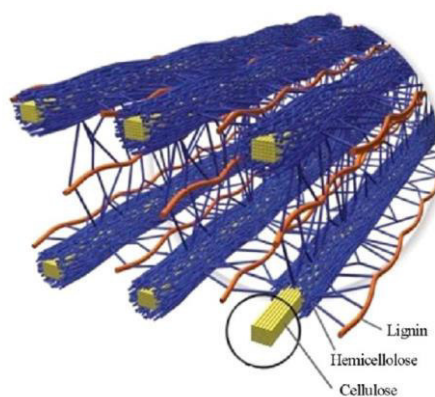
**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung des Kohlenstoffkreislaufes nach [Wol 2009] aus [Bae 2013].

Die Zusammensetzung von Biomasse hängt neben der Art der vorliegenden Biomasse/-mischung auch zum Beispiel bei Pflanzen von Anbaugebiet und Saison ab. Einige Beispiele für die Zusammensetzung von Pflanzen sind in Tabelle 3.1 gezeigt.

**Tabelle 3.1:** Zusammensetzung verschiedener pflanzlicher Biomassen [Moh 2006, Har 2016].

| Pflanze     | Hemicelluloseanteil / % | Celluloseanteil / % | Ligninanteil / % |
|-------------|-------------------------|---------------------|------------------|
| Birkenholz  | 25,7                    | 40                  | 15,7             |
| Fichte      | 24,3                    | 41                  | 30               |
| Knäuelgras  | 40                      | 32                  | 4,7              |
| Maisstroh   | 26                      | 38                  | 19               |
| Miscanthus  | 24                      | 43                  | 19               |
| Reisstroh   | 27,2                    | 34                  | 14,2             |
| Weide       | 21,9                    | 42,9                | 24,7             |
| Weizenstroh | 29                      | 38                  | 15               |

Die Struktur von Holz besteht hauptsächlich aus Polysacchariden wie Cellulose und Hemicellulose. Aber auch phenolische Bausteine (Lignin) und Proteine sind darin vorhanden (Abbildung 3.2).



**Abbildung 3.2:** Aufbau einer Holzfaser [Tha 2014].

Bei der Umwandlung ist zu beachten, dass Lignin ein stark substituiertes mononukleares aromatisches Polymer ist, das an den unlöslichen Cellulosefasern gebunden ist. Lignocellulosen müssen daher vor der Nutzung als Biotreibstoff vorbehandelt werden. Die Hemicellulose hingegen ist im sauren Milieu leicht depolymerisierbar. [Lee 2016].

Garrote et al. haben Proben von Eukalyptusholz (*Eukalyptus globulus*) hydrothermal im Temperaturbereich von 145-190 °C und Reaktionsdauern bis 7,5 Stunden umgesetzt und



---

konnten zeigen, dass die Behandlung kaum einen Einfluss auf die Biomassebausteine Cellulose und Lignin hat. Neben der Deacetylierung konnte die Hydrolyse von Polysacchariden („araban and xylan“) beobachtet werden. Aber auch Zuckerabbauprodukte wie 5-HMF und Furfural wurden identifiziert [Gar 1999].

Titirici et al. untersuchten den Zusammenhang zwischen den Feststoffen der Poly- bzw. Monosaccharide und deren Hauptabbauprodukten. Hierbei stellten sie fest, dass mittels  $^{13}\text{C}$  NMR klar zwischen den Biokohlen aus Xylose und Glucose unterschieden werden kann, da Xylose-Kohle aromatischer ist und nur in der Glucose-Kohle hydroxylierte Methylengruppen vorliegen. Die aus der Umsetzung von 5-HMF resultierende Kohle hat sehr große Gemeinsamkeiten zur Kohle aus Glucose, ebenso wie die Kohle aus Furfural zu der aus Xylose. Daher gehen Titirici et al. davon aus, dass die Zucker zuerst in Furanderivate umgewandelt werden, welche im nächsten Schritt den Feststoff bilden. Als Feststoffbildungsreaktion wird die Frage in den Raum gestellt, ob die Polymerisation der Furane vorliegt, wobei es hierzu sehr viele mögliche Mechanismen gibt [Tit 2008].

Kim et al. untersuchen in diesem Kontext gezielt den Abbau von Xylan bzw. die Gewinnung von Xylose. Hierbei setzten sie Giant Miscanthus (Riesen-Chinaschilf) unter geringen Mengen Schwefelsäure bei Temperaturen von 160-200 °C bei unterschiedlichen Reaktionsdauern um. Durch Erhöhung von Temperatur und Reaktionsdauer konnte eine deutliche Abnahme der Xyloseausbeute beobachtet werden, wobei mehr Ameisensäure und Furfural gebildet wird. Ebenfalls konnten geringe Mengen Glucose, die durch den Abbau von Cellulose entstanden sind, gefunden werden [Kim 2016].

---

### 3.1.1 Hemicellulose

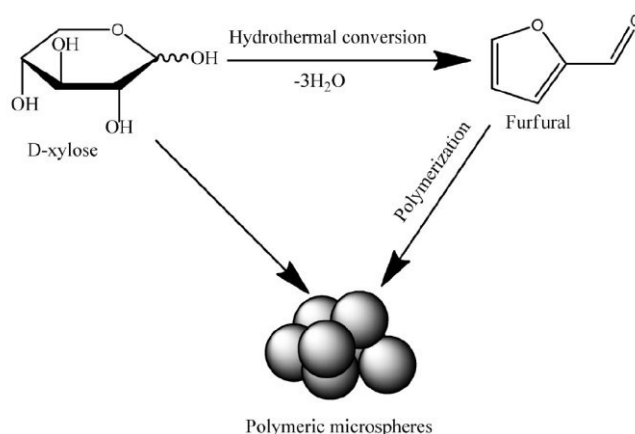
---

Der Begriff Hemicellulose fasst unterschiedliche Polyosen zusammen. Im Vergleich zur Cellulose, die nur aus dem Baustein Glucose besteht, hat Hemicellulose hydrophilere Bereiche durch Säuregruppen, aber auch hydrophobere durch Alkylethergruppen. Ebenfalls besteht diese aus Polysacchariden unterschiedlicher Zuckerbausteine und ist häufig verzweigt, sodass sie amorph vorliegt. In der Pflanze ist Hemicellulose im Gerüstmaterial vorhanden und dient als Weichmacher sowie Phasenvermittler zwischen der kristallinen Cellulose und dem Lignin. Die wichtigsten Polyosen sind die Xylane aus Xylose sowie Glucomannane (Glucose und Mannose) und die Arabinogalactane (Glactose und Arabinose). Die Anteile der einzelnen Zucker in der Hemicellulose sind von der Pflanzenart abhängig [Gru 2011].

Die Umsetzung von Hemicellulose in Wasser beginnt ab einer Temperatur von ca. 180 °C [Lee 2016], wobei unter anderem D-Xylose und Furfural erhalten werden.

Makishima et al. setzen in einem kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor nass zerkleinerte Maisspindeln (13,5 % (g g<sup>-1</sup>) in Wasser) hydrothermal bei 200 - 210 °C um. Dabei wird die Summe der gemessenen Oligo- und Polymere von Xylose mit Reaktionsdauer und -temperatur immer geringer. Durch die kurzen Verweilzeiten konnten die aus der Umwandlung der Xylose erhaltenen Furfuralmengen gering gehalten werden [Mak 2009].

Kang et al. postulieren für die Umsetzung der D-Xylose unter hydrothermalen Bedingungen den in Abbildung 3.3 gezeigten schematischen Reaktionsverlauf. In Kapitel 5.1.1.1 sind noch weitere Reaktionsmodelle dargestellt, wobei Kapitel 3.1.2 weiter auf die Feststoffbildung bei Cellulose/Glucose eingeht.



**Abbildung 3.3:** Schematischer Reaktionsverlauf der Umwandlung von D-Xylose [Kan 2012].

---

### 3.1.2 Cellulose

---

Die Cellulose gehört zu den strukturgebenden Polysacchariden und besteht aus bis zu 15000  $\beta(1\rightarrow4)$  verknüpften D-Glucosemolekülen [Voe 2010] (Vgl. Abbildung 3.4 oben).

Nach [Lee 2016] startet die Umwandlung von Cellulose in der HTC ab einer Temperatur von ca. 220 °C.

Sevilla et al. beschreiben die Umwandlung von Cellulose mittels HTC. Die Cellulose wird zunächst in Monosaccharide hydrolysiert, die selbst aber wiederum in diverse Abbauprodukte zersetzt werden, welche den pH-Wert absenken. Diese Änderung des pH-Wertes begünstigt nun den weiteren Oligosaccharidabbau. Manche Abbauprodukte wie das 5-HMF oder Furfural reagieren weiter zu Säuren, Aldehyden und Phenolen. Die Monosaccharide und deren Abbauprodukte bilden über z.B. Polymerisation oder Kondensation lösliche Polymere. Über z.B. Dehydratisierung wird die Aromatizität im Polymer gesteigert. Es wird angenommen, dass die Feststoffbildung über das LaMer-Modell geschieht, also einer Anreicherung an aromatischen „clustern“ im wässrigen Medium, die sich bei Übersättigung via spontaner Nukleation bilden. Diese Nukleii wachsen durch Reaktion mit anderen Bestandteilen der flüssigen Phase an der Oberfläche, sodass ein aromatischerer Kern zu einer sauerstofffunktionenreichen Schale entsteht. Mit der Steigerung der Saccharidkonzentration, Reaktionstemperatur und –dauer wird die Aromatisierung und Polymerisation bevorzugt [Sev 2009].

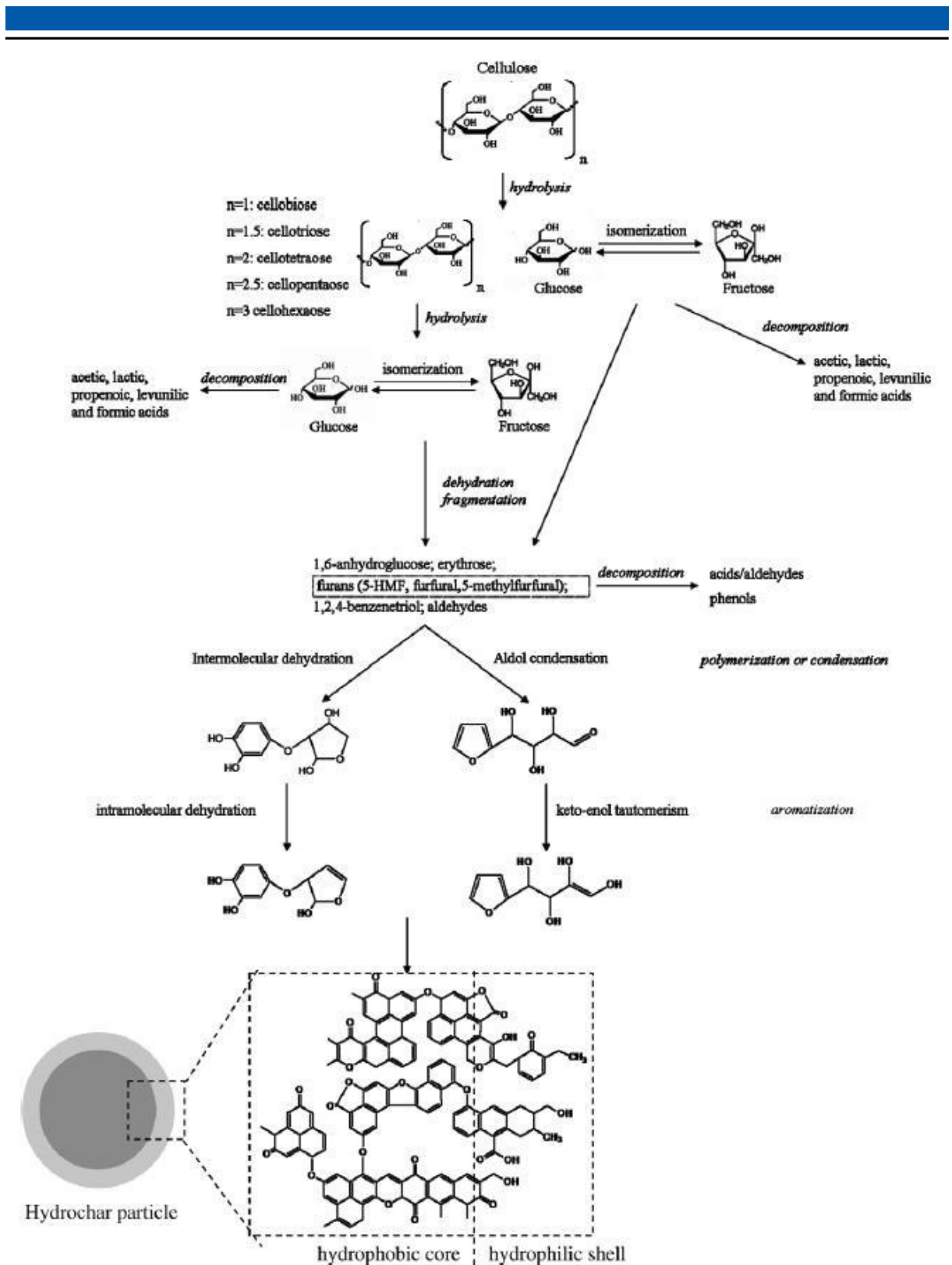
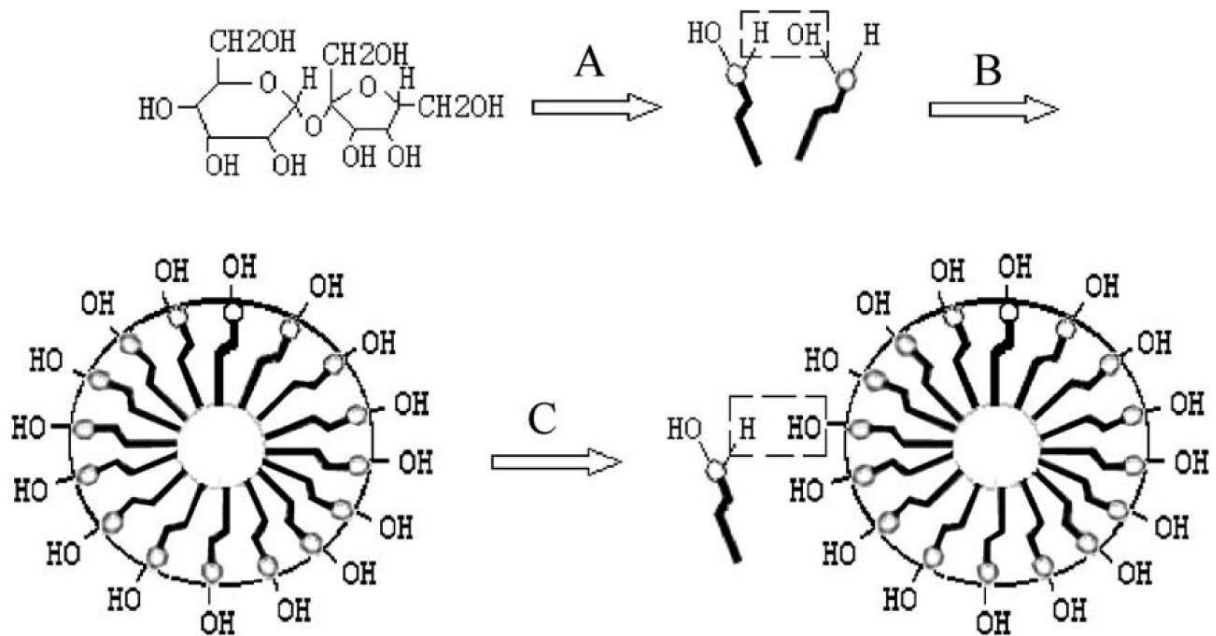


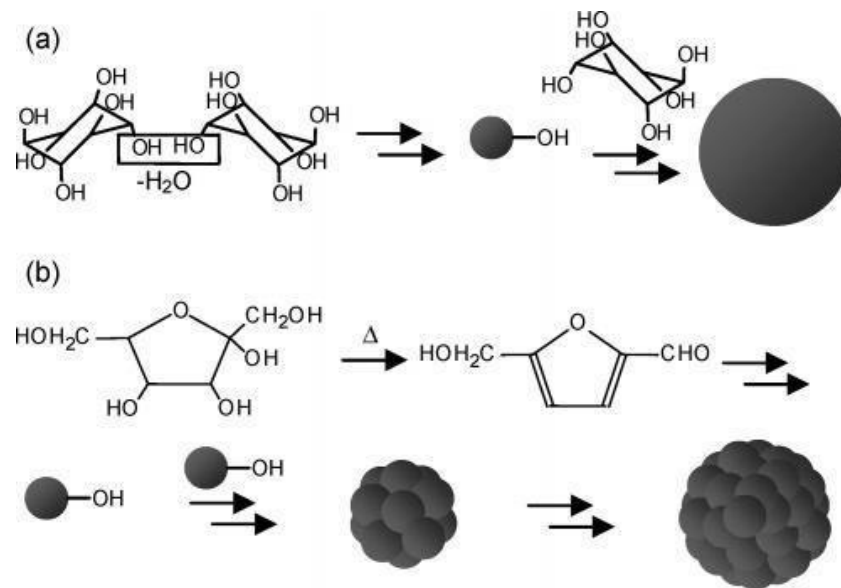
Abbildung 3.4: Schema der Kohlebildung von Cellulose mit dem Kern-Schale Modell [Sev 2009b].

Wang et al. schreiben, dass sich gelöste benachbarte Zuckermoleküle zuerst dehydratisieren und anschließend polymerisieren/polykondensieren. Diese Substanzen sind amphiphil und erreichen mit fortlaufender Polymerisation die kritische Mizellenkonzentration. Der Kern der gebildeten Mizellen wird durch hydrophobe und die äußere Schicht durch hydrophile Funktionen geprägt, wobei die Mizelle solange weiter wächst, bis der Zucker verbraucht ist [Wan 2002]. Wang et al. setzten eine  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  zuckerhaltige Lösung bei  $190^\circ\text{C}$  für 5 h Reaktionsdauer ein [Wan 2001].



**Abbildung 3.5:** Schema des Bildungsprozesses über Dehydratisierung der Zucker über Emulsionspolymerisation. A) Dehydratisierung B) Mizellenbildung C) Mizellenwachstum. [Wan 2002].

Yao et al. beschreiben in diesem Zusammenhang die Reaktion von Fructose über 5-HMF das letztlich über Dehydratisierung sphärischen Feststoff bildet [Yao 2007]. Bei der Umwandlung von Glucose kann im Feststoff neben 5-HMF-Strukturen auch Lävulinsäure gefunden werden. Diese kann nicht nur chemisch gebunden, sondern auch frei im Kern vorliegen [Bac 2009].



**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung des Dehydratisierungs- und Verkohlungsprozesses von a) Glucose b) Fructose [Yao 2007].

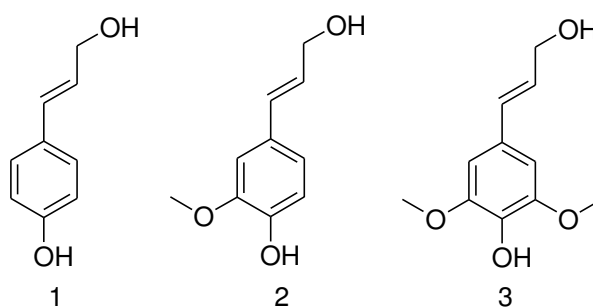
In diesem Zusammenhang sind noch Zhang et al. zu nennen, die sich mit der Umwandlung von Fructose beschäftigt und die erhaltenen Feststoffe mittels  $^{13}\text{C}$  NMR, REM, TEM und FTIR untersucht haben. Sie gehen davon aus, dass die Fructose über 5-HMF Primärpartikel bildet, welche im weiteren Reaktionsverlauf als Agglomerate ausfallen (Vgl. ähnlich Abbildung 3.6 b) [Zha 2012].

---

### 3.1.3 Lignin

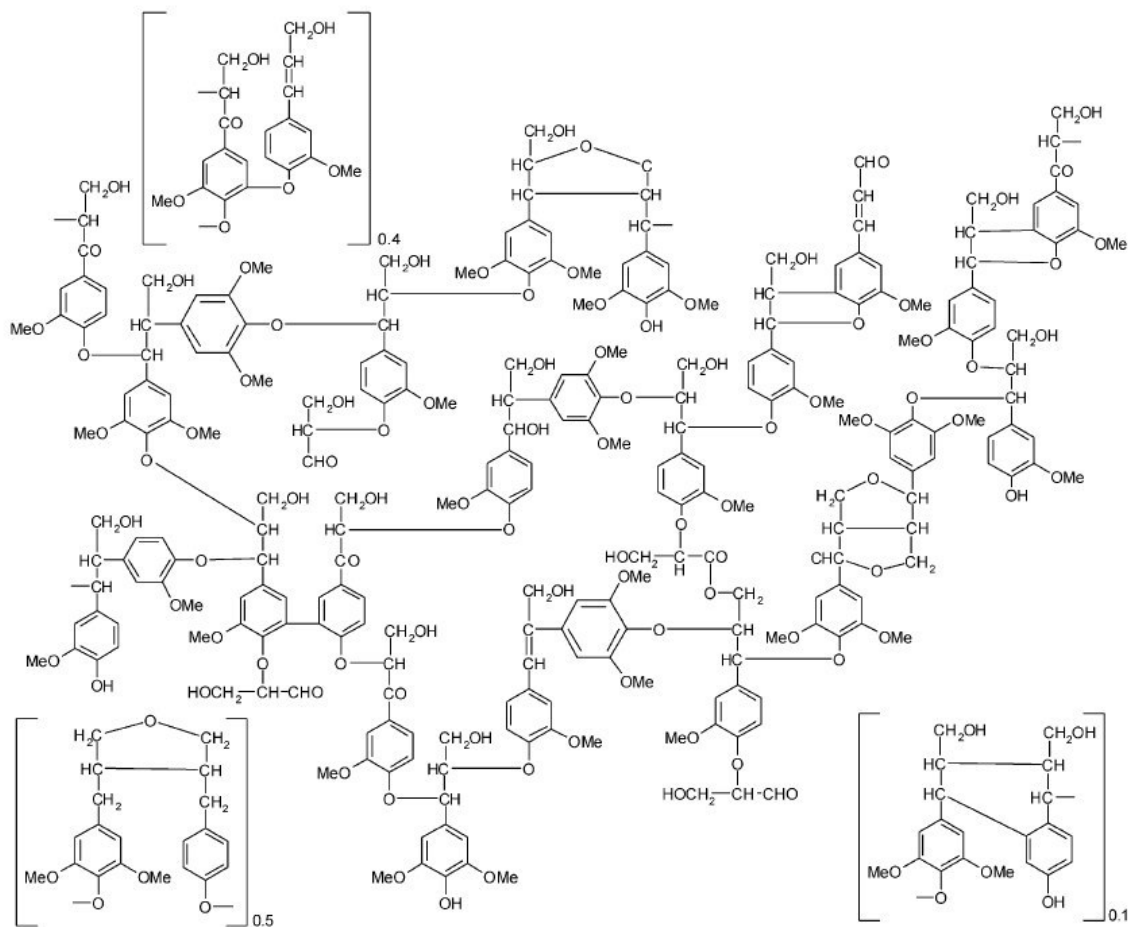
---

Lignin ist ein natürliches aromatisches Oligomer, das die kristalline Cellulose in der Zellwand stabilisiert. Die drei Vorläufer des Lignins sind *p*-Coumaryl-, Coniferyl- und Sinapylalkohol (Abbildung 3.7)[Sai 1986]. Die genaue Zusammensetzung bestimmt ob es ein Weichholz- oder Hartholz lignin ist [Pin 2013]. Im Hartholz liegt Coniferyl- und Sinapylalkohol vor, wobei Weichholzlignin Coniferylalkohol beinhaltet und Gräserlignin alle drei Bausteine enthält [Yon 2012].



**Abbildung 3.7:** Die wichtigsten Vorläufer des Lignins, (1) *p*-Coumaryl-, (2) Coniferyl- und (3) Sinapylalkohol.

Diese Alkohole werden mit der Zellwandperoxidase und dem Coenzym Wasserstoffperoxid als Initiator radikalisch polymerisiert [Bre 2008]. Das entstehende Radikal kann sich an mehreren Positionen befinden und damit ergibt sich eine große Bandbreite an Kombinationen der einzelnen Ligninvorläufer, sodass es keine feste Wiederholungseinheit gibt. Hinzukommen bei Lignin aus Biomassen, dass etwaige Phenylproanoide durch Alkoxy-, Methoxy- oder Hydroxygruppen substituiert sind [Fai 2008]. Die Struktur von Lignin einer Rotbuche ist in Abbildung 3.8 gezeigt [Nim 1974].



**Abbildung 3.8:** Struktur eines Rotbuchenlignins [Nim1974 von Sha2004].

Nach Lee et al. beginnt die Umwandlung von Lignin in der HTC bei Temperaturen von etwas unter 250 °C [Lee 2016].

Für die Umsetzung von Lignin bei hohen Temperaturen und im überkritischen Wasser hat Fang et al. ein Modell postuliert (Abbildung 3.9) [Fan 2008]. Lignin kann „heterogen“ in Wasser umgesetzt werden, wobei es nicht in Lösung geht und in kleinere Bausteine, darunter auch Aromaten, C-C gebundene Oligomere und wasserlösliche Produkte zersetzt wird. Der Ligninrest, welcher bei den Zersetzungsreaktionen übrig bleibt, bildet polyaromatische Kohle, wobei die Fragmente zu phenolischer Kohle umgewandelt werden, zu gasförmigen Produkten zersetzt oder gelöst bleiben. Die Umsetzung des Lignins in „homogener“ Umgebung bezieht sich auf die Umwandlung in einer Phenol-Wassermischung. Hierbei geht das Lignin erst in Lösung und wird zersetzt – diese Produkte bilden nun phenolische Kohle sowie flüssige und

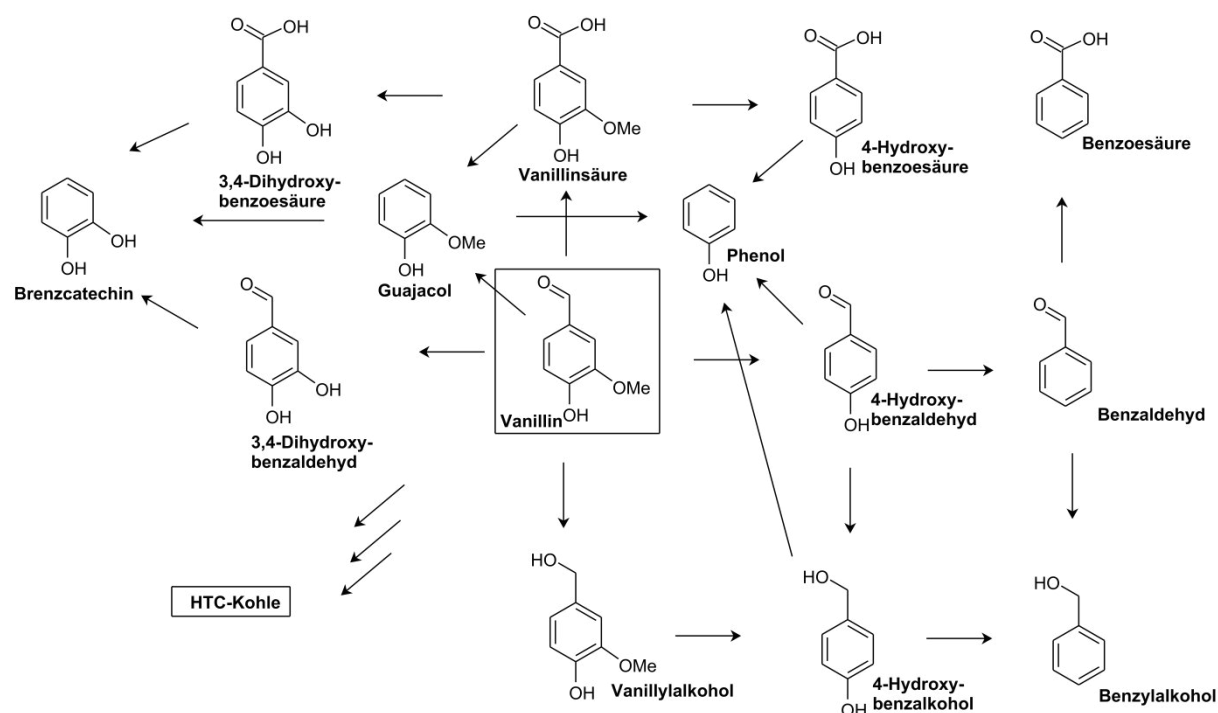


\_\_\_\_\_

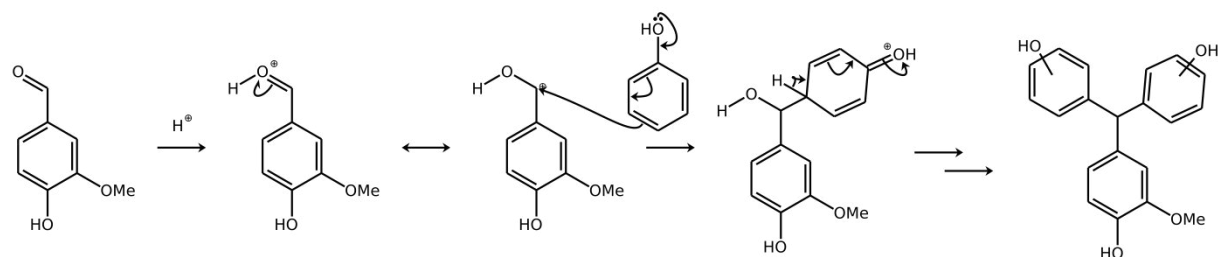


Kang et al. postulieren dazu ein etwas einfacheres Modell, dass sehr ähnliche Reaktionen aufzeigt [Kan 2012].

Bei der Umwandlung von Lignin ergeben sich aromatische Komponenten, die wiederum weiter reagieren. Um diese Reaktionen besser zu verstehen wurde von Steffan et al. die HTC von Vanillin untersucht. Hierbei wurde das Reaktionsnetz von Vanillin bei 200 °C ermittelt (Abbildung 3.11) und die Feststoffbildungsreaktion näher untersucht. Bei der Feststoffbildung wurde Vanillin im Phenolüberschuss umgesetzt, um die Intermediate gezielt mit dem monofunktionalen Phenol abzufangen (Abbildung 3.12). Das Vanillin selbst hat drei Funktionalitäten, die zur Feststoffbildung beitragen können, sodass eine quervernetzte Kohle bestehend aus Vanillin und dessen Abbauprodukten entstehen kann [Ste 2014].



**Abbildung 3.11:** Reaktionsnetz von Vanillin in der wässrigen Phase der HTC [Ste 2014].



**Abbildung 3.12:** Reaktionsschema der Feststoffbildung am Beispiel der Oligomerbildung zwischen Phenol und Vanillin [Ste 2014].

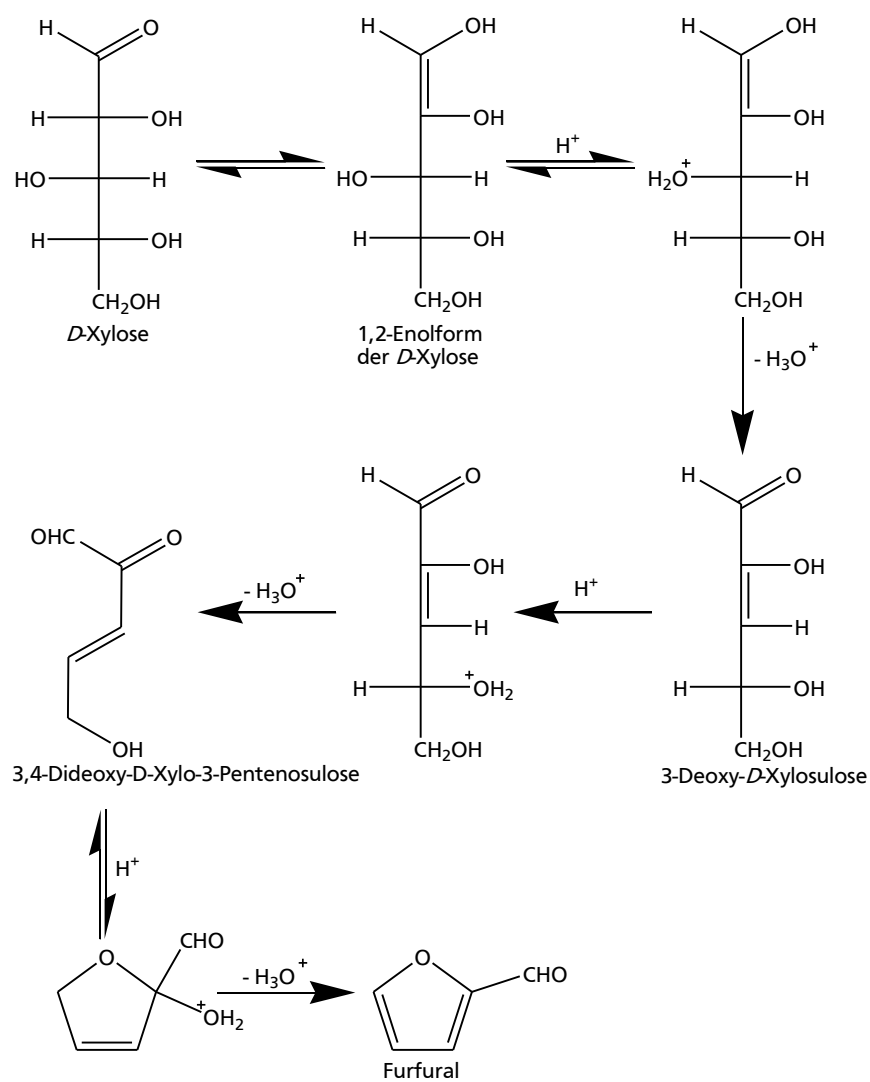
---

### 3.1.4 Furfural

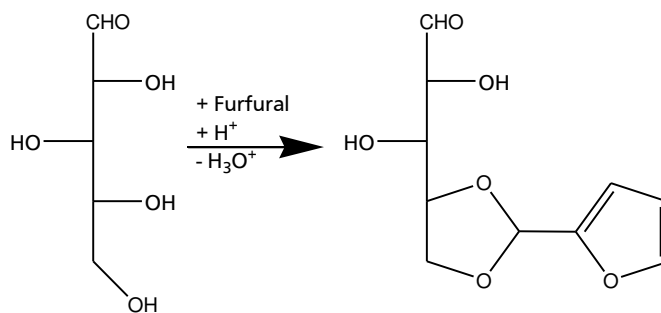
---

Durch sauer katalysierte Umwandlung von hemicellulosereicher Biomasse wird Furfural erhalten. Hemicellulose besteht aus vielen Biopolymeren, vor allem aus C<sub>5</sub>-Zuckern. Gerade für die Produktion von Furfural ist ein hoher Pentoseanteil vorteilhaft. Die Polysaccharide werden sauer zu Monozuckern gespalten und zu Furfural dehydratisiert (Abbildung 3.13) [Hoy 2012]. Die größten Anlagen zur Furfuralherstellung befinden sich in der Nähe von Zuckerfabriken, wobei die Reste nach Abtrennung der Saccharose zur Erzeugung von Furfural verwendet werden. Die dabei erreichten Umsätze liegen aufgrund der Acetalbildung von Pentosen mit Furfural nicht über 55 % des theoretischen Maximums [Hoy 2012] (Abbildung 3.14 und Abbildung 3.15).

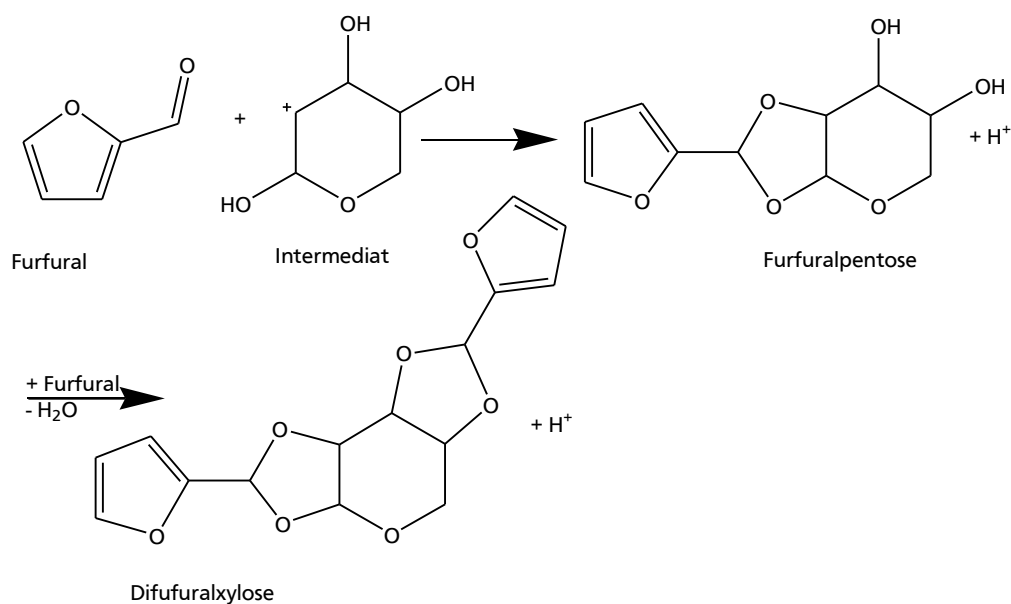
Auch beim Sulfitverfahren, mit dem aus Holz Cellulose gewonnen wird, werden Pentosen zu Furfural umgewandelt. Dieses kann mittels Destillation gewonnen werden, während die nicht umgesetzten C<sub>5</sub>-Zucker vor der Weiterverarbeitung abgetrennt und aufgereinigt werden. Der Rohstoff ist von der Verfügbarkeit der Rohmaterialien in den produzierenden Ländern abhängig. In Tabelle 3.2 sind die unterschiedlichen Rohstoffe in Abhängigkeit der Region in der Furfural produziert bzw. gewonnen wird gezeigt [Hoy 2012].



**Abbildung 3.13:** Mechanismus der Dehydratisierung von *D*-Xylose zu Furfural [Hoy 2012].



**Abbildung 3.14:** Acetalisierung von Pentose mit Furfural [Hoy 2012].



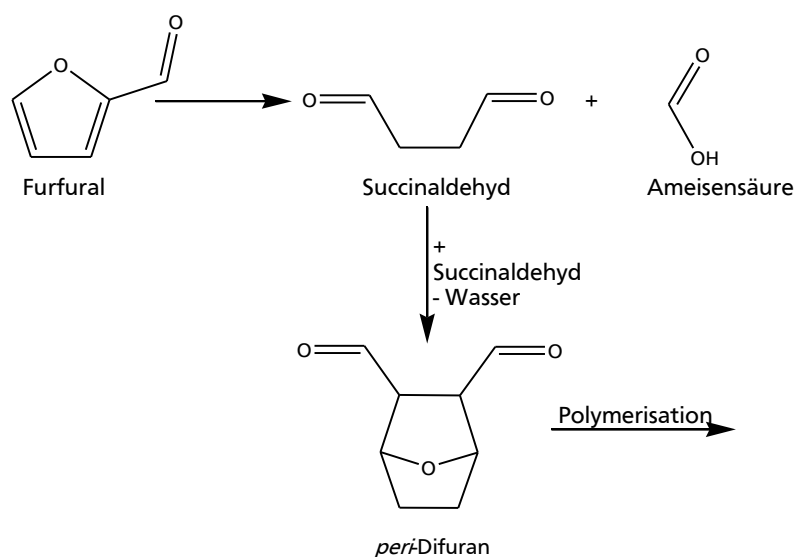
**Abbildung 3.15:** Bildung von cyclischen Pentosen mit Furfural [Zei 2000].

**Tabelle 3.2:** Verwendete Rohmaterialien für die Furfuralherstellung einzelner Länder [Hoy 2012].

| Rohstoff  | Land  |
|---|---|
| Bagasse   | Dominikanische Republik, Thailand, Indien, Süd Afrika |
| Maiskolben  | China   |
| Mandelschalen, Aprikosen- und Olivenkerne               | Spanien   |
| Quebracho-, Kastanien-, Birken- und Espenholz           | Argentinien, Slowenien, Russland                      |
| Schwarzlauge aus dem Sulfitprozess der Holzverarbeitung | Österreich  |

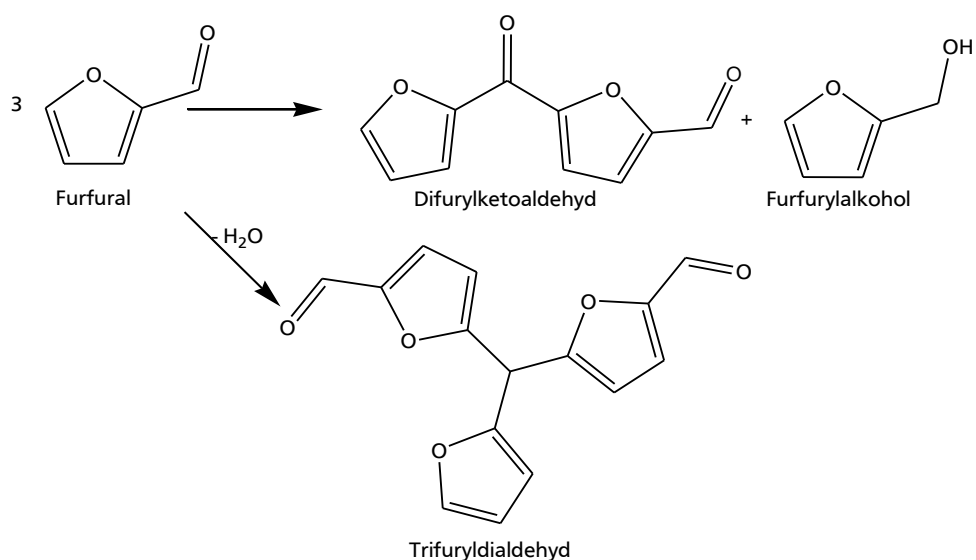
Im „Suprayield process“ wird die schlechte Löslichkeit von Furfural in der siedenden Reaktionsmischung ausgenutzt und Furfural kontinuierlich entfernt. Hierdurch werden Nebenreaktionen reduziert und im Pilotmaßstab Ausbeuten von 70 % erreicht [Hoy 2012].

Durch Marcusson et al. ist bekannt, dass aus Furfural mit Salzsäure Succinaldehyd und Ameisensäure erhalten werden kann. Während der Reaktion bilden zwei Succinaldehyde miteinander unter Abspaltung von Wasser ein *peri*-Difuran (Abbildung 3.16). Diese *peri*-Difurane polymerisieren miteinander über die Aldehydgruppen [Mar 1921].



**Abbildung 3.16:** Bildung des *peri*-Difurans mittels Reaktion zweier Succinaldehyd-Moleküle [Mar 1921].

Eine Selbstkondensation des Furfurals ist bei Erwärmen in saurem und basischem Medium möglich. Dabei können zwei unterschiedliche Produkte entstehen, mit denen ein schwarzes vernetztes Polymer gebildet werden kann (Abbildung 3.17) [Gan 1997]. In der Auswertung (Kapitel 5.1.2.1) werden die Reaktionen mehrfach durchgeführt und die daraus resultierende Bulkwiederholungseinheit als Berechnungsgrundlage verwendet.

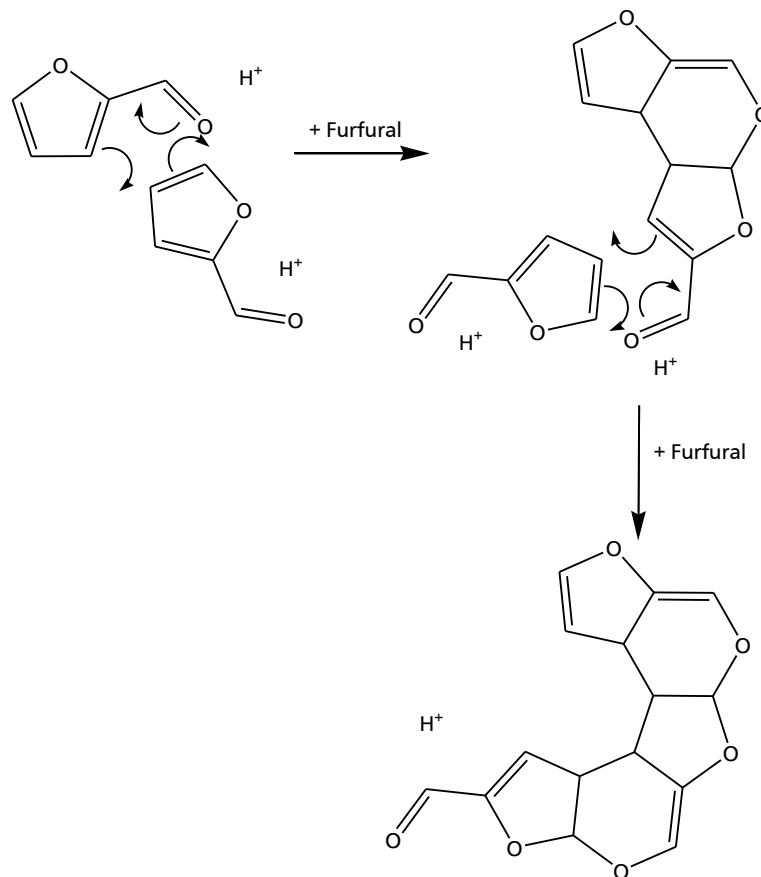


**Abbildung 3.17:** Verharzungsprodukte von Furfural [Gan 1997].

---

Den größeren Anteil am Furfuralverlust bei der Herstellung aus Pentosen hat im Vergleich zur Verharzung die Kondensation mit anderen Substanzen. Ebenso sinkt der Verlust mit steigender Temperatur aufgrund der Entropie, da höhere Temperaturen den Molekülabbau fördern und somit die Ausbildung größerer Moleküle hemmen [Zei 2000].

Lamminpää et al. untersuchten Furfural in Batch-Reaktoren in Anwesenheit von Ameisensäuren bei unterschiedlichen Konzentrationen. Die Verharzung von Furfural ist eine Reaktion zweiter Ordnung, wobei der Furfuralabbau in vielen vorangegangenen Untersuchungen mit einer Reaktion erster Ordnung erfolgreich angepasst werden konnte. Daraus resultiert die Annahme, dass die Verharzung sehr unwahrscheinlich bzw. der Anteil der Verharzung am Furfuralabbau sehr gering ist. Allerdings besteht auch die Möglichkeit, dass die Initiierung der Polymerisation von Furfural über eine Reaktion zweiter Ordnung verläuft und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Durch die Reaktion mit einem weiteren Furfural ergibt sich eine Reaktion erster Ordnung, wodurch die Gesamtreaktionsordnung bei eins liegt. Auch ist eine Reaktion der Abbauprodukte durch hydrolytische Ringöffnung untereinander und mit Furfural, aus der größere Moleküle entstehen, sehr wahrscheinlich. Es wird auch beschrieben, dass die Reaktion zweiter Ordnung bei höheren Temperaturen und pH-Werten  $\leq 0,9$  einen größeren Anteil haben kann [Lam 2014] [Zei 2000]. Für die Polymerisation von Furfural geben Lamminpää et al. eine Diels-Alder Reaktion an (Abbildung 3.18) [Lam 2014]. Die elementare Zusammensetzung der Wiederholungseinheit entspricht der von reinem Furfural.



**Abbildung 3.18:** Polymerisation von Furfural nach einem Diels-Alder Mechanismus [Lam 2014].



---

## 3.2 Stand der Technik - HTC

---

In diesem Kapitel werden drei unterschiedliche Pilotanlagen zur Hydrothermalen Carbonisierung als Stand der Technik vorgestellt und beschrieben. Weitere hydrothermale Anlagen und Verfahren sind mit Hersteller in [Vog 2016] Tabelle 15.7 gegenübergestellt.

---

### 3.2.1 AVA-CO2 AG

---

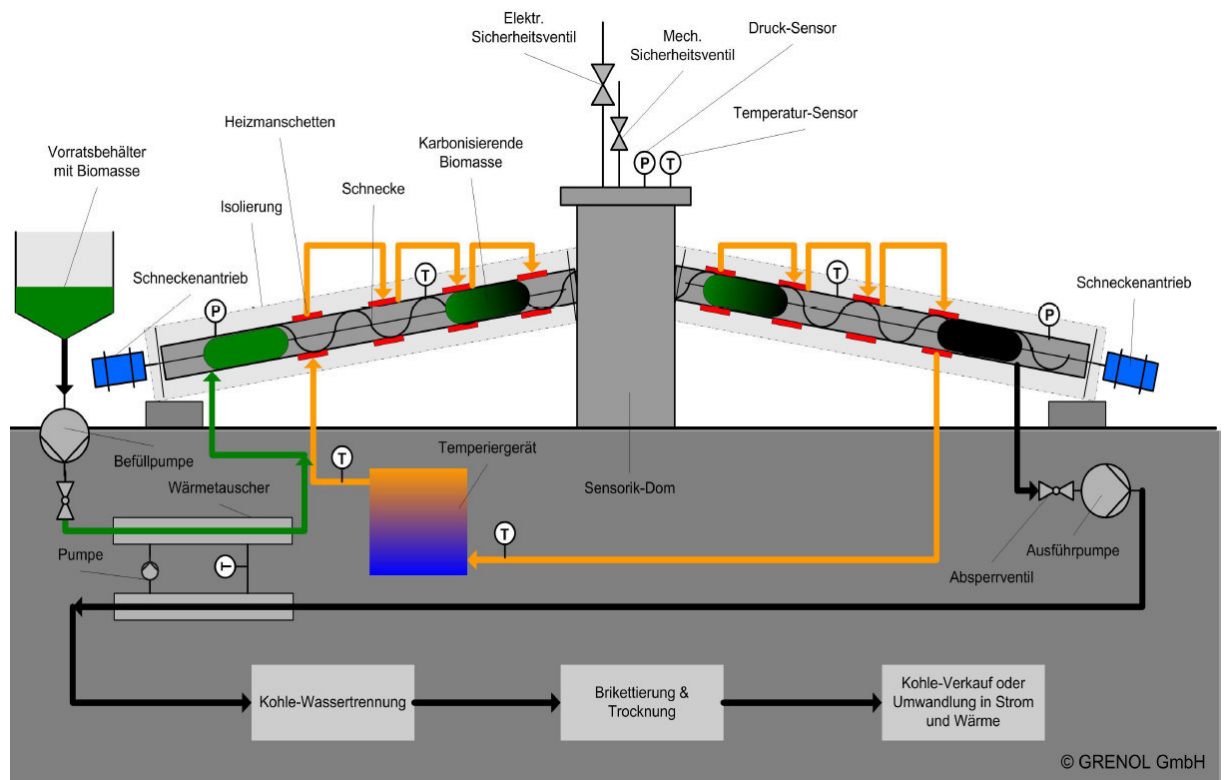
Unter der AVA-CO2 AG wurde eine Pilotanlage („K3-335“) zur HTC im Jahre 2009 in Betrieb genommen und die erste Anlage im Industriemaßstab („HTC-0“, 2010) in Karlsruhe gebaut. Im Prozess der AVA-CO2 AG wird die Biomasse mit zurückgeführtem Prozesswasser bei 160 °C vorgemischt und im Multi-Batchbetrieb bei ca. 220 °C umgesetzt.

Als Ausgangsstoff für die erste kommerzielle HTC-Anlage („HTC-1“) in Relzow (Deutschland, Auftraggeber: Antora Power Technologie AG, Abbildung 3.19) werden 8000 t a<sup>-1</sup> Schilfgras aus Paludikulturen (Nutzung von nassen bzw. wiedervernässten Moorböden; ~ 50 % (g g<sup>-1</sup>) Trockensubstanz) verwendet, woraus ca. 2.664 t a<sup>-1</sup> Biokohle gewonnen werden. Diese Werte sind für die erste Phase mit zwei HTC-Reaktoren, wobei 48 Reaktoren als Endausbau geplant waren [And 2012].



**Abbildung 3.19:** Foto der Industrieanlage „HTC-1“ in Relzow (Deutschland) [And 2012].

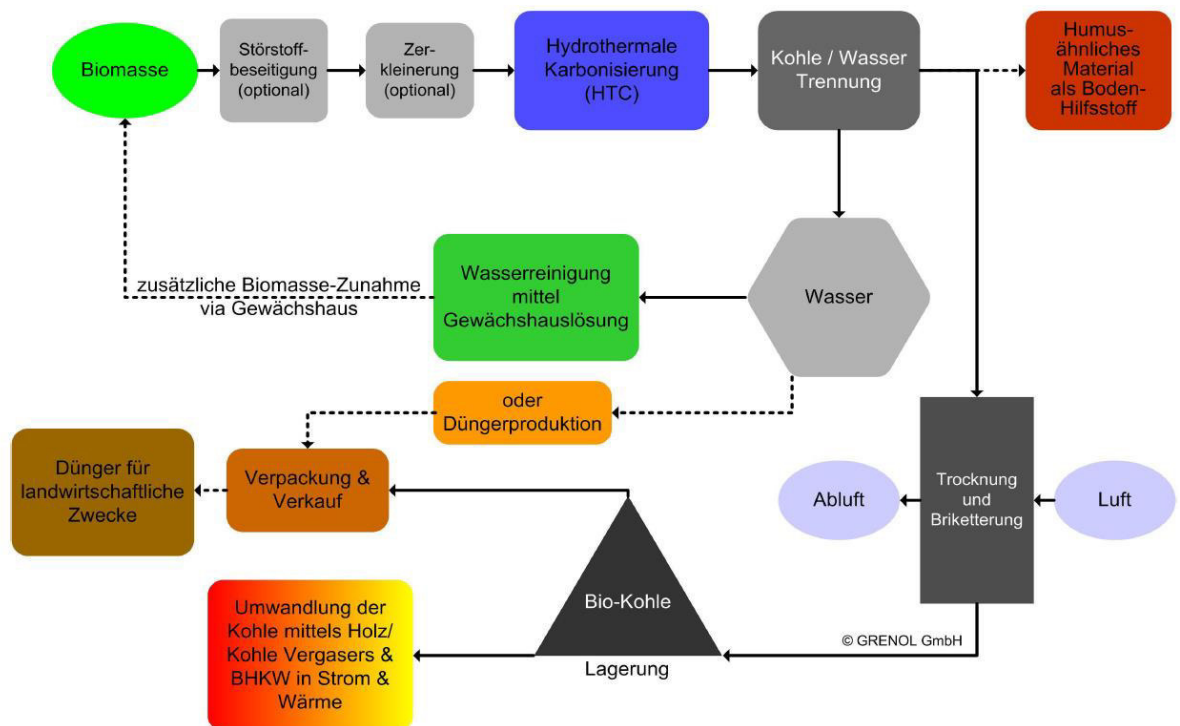
Die Grenol GmbH betreibt eine kontinuierliche HTC Anlage mit einem Durchsatz von 10 t Biomasse pro Tag bei einem Trockensubstanzanteil von 10-40 %. Bei ca. 220 °C und 22 bar wird die gewünschte Biomasse in 2-6 h umgewandelt. Ende 2013 ging die GRENOL-HTC-Anlage in Betrieb und wurde mit unterschiedlichen Substanzen getestet und weiter optimiert. Das Konzept der GRENOL-HTC-Anlage ist vor allem für einen ortsflexiblen Einsatz konzipiert, da die Anlage in einen 40“ Container passt. Als Ausbeute sind 1-3 Tonnen pro Tag angegeben. In Abbildung 3.20 ist ein Schema der Anlage dargestellt. Die Biomasse wird in Korngrößen von 2-3 cm in den Reaktor (ca. 2,5 m³) gegeben und mittels Förderschnecke durch die Heizzonen befördert. Am Reaktorausgang wird die thermische Energie der Reaktionslösung zurückgewonnen und zum Erhitzen des Feeds genutzt. Bei energiereicher Biomasse wie z.B. Zuckerrübenschnitzel müssen lediglich Wärmeverluste an die Umgebung zugeführt werden [Kuh 2017].



**Abbildung 3.20:** Verfahrensschema der GRENOL-HTC-Anlage. Mit freundlicher Genehmigung der GRENOL GmbH [Gre 2017].

Das Konzept (Abbildung 3.21) sieht neben der Umwandlung der Biomasse in Kohle und deren Verwertung auch die Abtrennung und Rückführung des Prozesswassers vor. Dem Prozesswasser können Inhaltsstoffe als Düngemittel entzogen werden (z.B. Phosphor) und mittels Wasserreinigung oder –verdunstung, z.B. durch ein Gewächshaus mit aquatischen Pflanzen, wieder dem Prozess zurückgeführt werden [Kuh 2017].

Der Betrieb von drei Basismodulen mit der Gewächshauslösung benötigt eine Fläche von ca. 1.500 m<sup>2</sup>. Mit 8.000 Betriebsstunden kann die Anlage 10 t d<sup>-1</sup> Biomasse bei ~30 % Trockensubstanzgehalt umwandeln. Hierbei werden 1.800 t Bio-Kohle mit einem Brennwert von ca. 6 kWh\*kg<sup>-1</sup><sub>Kohle</sub> erhalten, die über ein Blockheizkraftwerk ca. 2.700 MWh a<sup>-1</sup> elektrische und 5.400 MWh a<sup>-1</sup> thermische Energie generieren kann [Kuh 2017, Gre 2017].

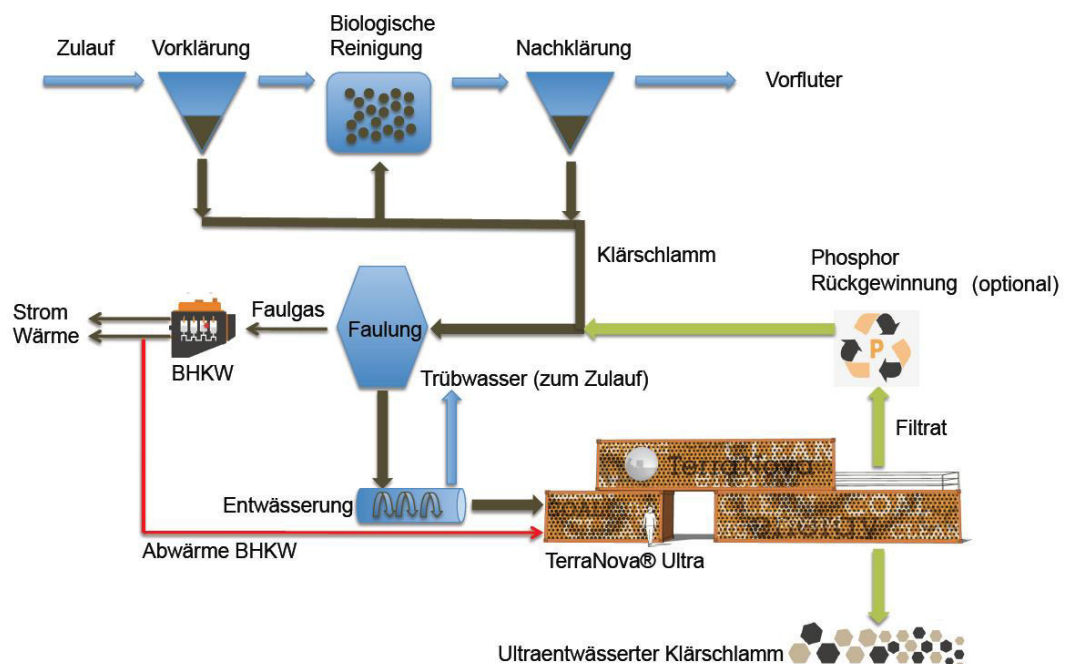


**Abbildung 3.21:** Schematisches Konzept des GRENOL-HTC-Prozesses. Mit freundlicher Genehmigung der GRENOL GmbH [Gre 2017].

### 3.2.3 TerraNova Energy GmbH

Die TerraNova Energy GmbH nutzt als Ausgangsstoff Klärschlamm. Dieser selbst ist der Reststoff aus der Abwasserreinigung und beinhaltet Fäkalien und Bakterienschlamm, wobei er Wassergehalte von 70-80 % aufweist. Die Anlage wird bei Temperaturen um 200 °C mit unterschiedlichen Drücken über 20 bar betrieben. Generell kann durch die „Ultraentwässerung“ der Energieverbrauch durch thermische Trocknung um 80 % reduziert werden. Optional kann eine Phosphorrückgewinnung über Säureleaching und anschließende Fixierung eingebaut werden, sodass  $< 20 \text{ g kg}^{-1}$  Phosphor in der erhaltenen Biokohle zurückbleiben - damit kann die Kohle auch weiterhin mittels Müllverbrennung thermisch genutzt werden und das Verfahren erfüllt zusätzlich die Anforderungen an die Klärschlammverordnung zum Thema Phosphorrückgewinnung, welche bis 2025 in Deutschland verpflichtend ist [But 2017].

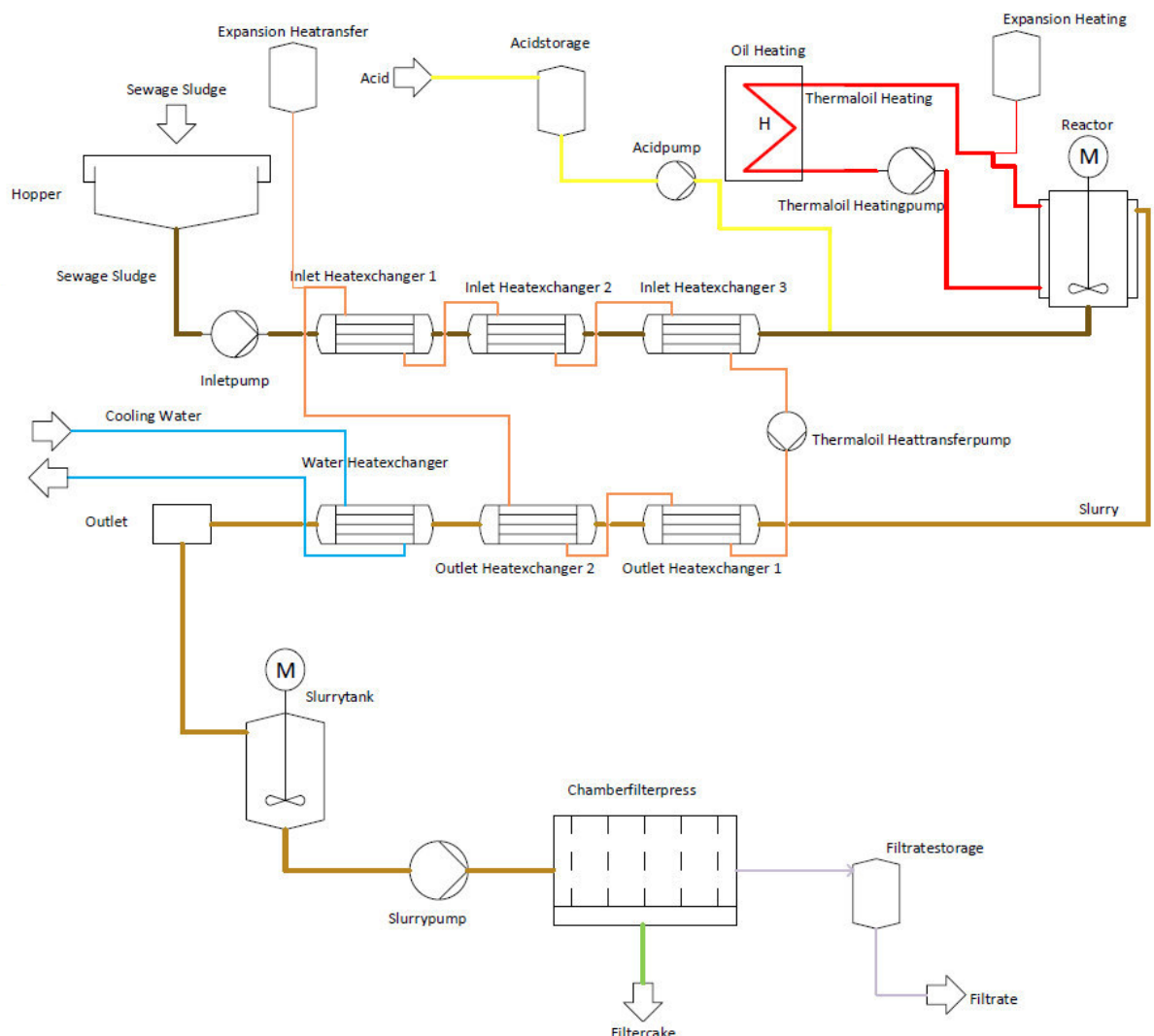
Das Verfahren bearbeitet den Klärschlamm nach der Faulung und nutzt die Abwärme aus der Faulgasverbrennung zum Heizen des Prozesses. Etwaige Filtrate aus der HTC werden dem Klärschlamm wieder zugesetzt und so letztlich behandelt (Abbildung 3.22). Durch die Temperaturen in der HTC ergibt sich eine sterilisierende Wirkung, sodass Bakterien, Pilze oder etwaige Viren zerstört werden [But 2017].



**Abbildung 3.22:** Ansiedlung des TerraNova®Ultra-Verfahrens in der Klärschlammbehandlung [But 2017].

Das Verfahren wird derzeit in Jining/China angewendet, wo jährlich 14.000 t Klärschlamm umgesetzt werden. Generell sollen die Kapazitäten auf 40.000 t a<sup>-1</sup> ausgebaut werden, was einer Kläranlage für 500.000 Einwohner entspricht. Die Anlage wird durch chinesisches Betriebspersonal vor Ort gefahren, wobei das Monitoring online aus Deutschland erfolgt [But 2017].

Im Verfahren wird der Klärschlamm vorgewärmt und mit Säure als Katalysator versetzt, bevor er in den Reaktor gelangt. Nach der HTC wird die Produktmischung über Wärmetauscher gekühlt und mittels Kammerfilterpresse getrocknet (Abbildung 3.23) [But 2017].



**Abbildung 3.23:** Schematisches Fließbild des TerraNova®Ultra-Verfahrens [But 2017].

---

## Separationsansatz

---

Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben ist Biomasse und die Reaktionen während der Umwandlung komplex. Um das Verhalten der Biomasse während der Hydrothermalen Carbonisierung zu verstehen, werden daher die Bestandteile einzeln oder in Form von Mischungen untersucht. Hierbei gibt es zu den einzelnen Substanzen Veröffentlichungen von Liebeck, Dörr, Curtze und Bär (diese hier), sowie diverse Bachelor-, Master- und Diplomarbeiten. Auch ein Konzept zur Kombination zwischen Biogas- und HTC-Anlagen, um Solarfuels herzustellen ist entstanden. Dabei werden Biomasseabfälle dezentral via HTC zu energiereicher Kohle umgewandelt, die zentral in Kraftwerken thermisch verwertet werden. Das dabei entstandene  $\text{CO}_2$  kann mit der freiwerdenden thermischen Energie und Solar-Wasserstoff in einer Art Fischer-Tropsch-Verfahren zu Kohlenwasserstoffen/Treibstoff umgesetzt werden. Für dieses Verfahren kann auch  $\text{CO}_2$  aus Biogasanlagen verwendet werden [Lie 2013].

In der Dissertation von M. Liebeck sind Ergebnisse zu den Reinstoffen von Cellulose, Cellobiose, Glucose, Fructose und Lignin, sowie Mischungen von Lignin mit Glucose bzw. Cellulose und von Casein mit Glucose und Cellulose zu finden.

Die Dissertation von J.-H. Curtze beschäftigt sich mit dem Abbaumechanismus von Vanillin als Modellbaustein des Lignins und der Umwandlung in flüssige sowie feste Produkte; außerdem wird eingehender die Umsetzung von Lignin während der HTC untersucht [Cur 2017].

Der Abschlussbericht von T. Dörr geht auf die HTC von Proteinen und Ölen/Fetten sowie Modellsubstanzen ein. Ebenfalls wird das Reaktionsverhalten von Aminosäure/Lignin-Mischungen näher erläutert [Doe 2015].

Diese Dissertation beschäftigt sich mit der Umwandlung von Xylose und Furfural zu flüssigen und festen Produkten sowie der dazugehörigen Kinetik in Form eines angepassten Reaktionsschemas. Der zweite Teil der Arbeit zeigt die Ergebnisse der Umsetzung von Buchenholz. Ebenfalls wird eine lineare Globalkinetik, um das Feststoffprodukt aus der Hydrothermalen Carbonisierung nach der Reaktion über den Separationsansatz zu beschreiben, mit den Erkenntnissen der realen Biomasse Buchenholz verglichen.

---

Die Masterthesis von C. Pfeifer beschäftigt sich mit der Hydrothermalen Carbonisierung von Casein (Protein) und Glucose [Pfe 2011].

Die Masterarbeit von F. Bär beschreibt die Bandenzuordnung des Feststoffes aus Hydrothermal Carbonisiertem Lignin und Vanillin mittels DRIFTS [Bae 2013].

Die Diplomarbeit von J. Steffan untersucht die Reaktionen und Produkte von Vanillin während der HTC [Ste 2014].

In der Masterarbeit von T. Schedlbauer wird eine Bandenzuordnung zum Feststoff aus Furfural erstellt und die Zusammensetzung der Oberfläche über die Reaktionsparameter Zeit und Temperatur qualitativ verglichen [Sch 2015].

E. Hocke untersuchte in ihrer Bachelorarbeit die HTC von Lignin unter Variation der Zusätze [Hoc 2011].

T. Cottre hat sich mit Mischungen zwischen Lignin- und Aminosäure Mischungen auseinandergesetzt [Cot 2013] und mit der Umwandlungskinetik von reinem Lignin hat sich im Jahr 2014 zusätzlich A. Folberth beschäftigt [Fol 2014].

Messungen zur Umwandlung von Glycerin in der HTC wurde von S. Prosch getätigt [Pro 2014], wobei dieses Thema von K. Krois 2015 mit kinetischen Untersuchungen weiter verfolgt wurde [Kro 2015].

R. Riehl hat in seiner Bachelorarbeit die HTC von Buchenholz als echte Biomasse näher betrachtet [Rie 2016] und L. Gockel den Hemicellulosebaustein Xylose [Goc 2016].



---

## 4 Apparaturen und Versuchsdurchführung

---

In diesem Kapitel wird auf die verwendeten Apparaturen und auf die Durchführung der einzelnen Experimente und Analysen eingegangen.

---

### Autoklaven

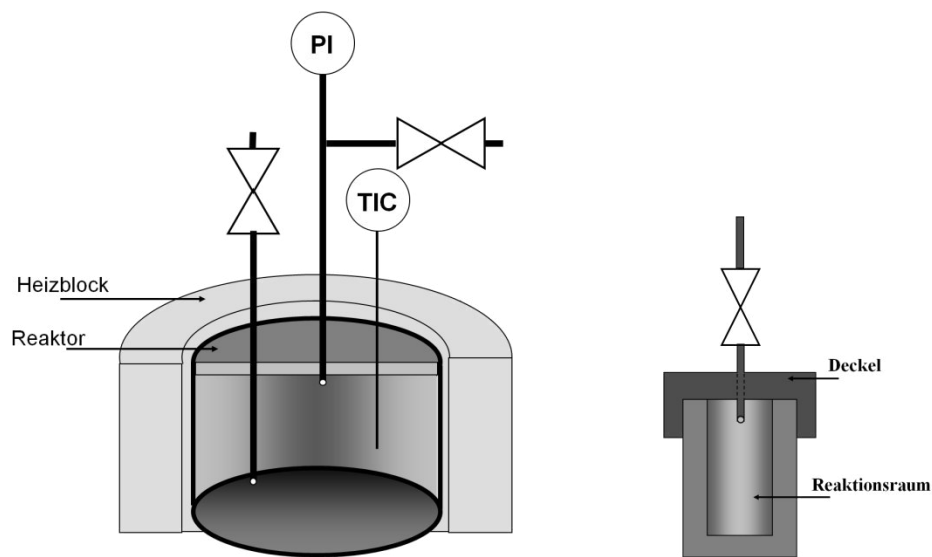
---

Für die Herstellung der Biokohlen wurden Edelstahlautoklaven (Abbildung 4.1) mit einem Innenvolumen von 4 und 40 cm<sup>3</sup> verwendet. Die Einwaage beträgt 10 % (g g<sup>-1</sup>) Substanz in vollentsalztem Wasser bei 3 bzw. 30 g Füllmenge. Die gerührten Reaktoren werden gefüllt und die Reaktoren mit 40 cm<sup>3</sup> zusätzlich mit Helium inertisiert.

Die Heizmäntel der großen Reaktoren bestehen aus zwei Aluminium-Halbschalen, die mit vier Heizpatronen von je 500 W und einem Thermoelement ausgestattet sind. Gesteuert werden diese über Eurotherm Regler Typ 808 oder Laborregler LTR 2500. Die Sicherheitstemperatur wird in der Reaktionslösung bestimmt. Die kleinen Reaktoren werden in Aluminiumblöcke mit ebenfalls vier Heizpatronen zu je 400 W temperiert. Die Temperatur wird dort direkt im Heizmantel gemessen und zur Übertemperatursicherung verwendet. Hierbei können jeweils zwölf Versuche gleichzeitig pro Aluminiumblock durchgeführt werden. Diese werden auch über die oben genannten Regler gesteuert. Unterhalb der Heizmäntel befindet sich je ein Magnetrührer, um eine konstante Durchmischung zu gewährleisten.

Durch regelmäßige Kalibrierung der im Heizmantel angelegten und im Reaktor gemessenen Temperatur kann die Innentemperatur genau eingestellt werden. Die Reaktoren werden in die auf Endtemperatur beheizten Reaktormäntel / -blöcke gestellt, wobei sich die gemessene Reaktionsdauer auf die Zeit der Reaktoren bei Soll-Temperatur bezieht. Das heißt, die eigentliche Verweilzeit im Heizmantel ist etwas höher.





**Abbildung 4.1:** Darstellung der verwendeten Reaktoren (Volumen: 30 ml links, 3 ml rechts) [Pfe 2011].

Nach der Reaktion werden die heißen Reaktoren in ein Wasserbecken zum Abkühlen gestellt. Die Gasphase kann nun bei den großen Reaktoren über ein Ventil abgelassen bzw. analysiert werden.

Nach dem Öffnen der Reaktoren wird die flüssige Phase mittels Unterdruck und Saugflasche vom entstandenen Feststoff getrennt. Während der Feststoff für 24 h bei 50 °C getrocknet wird, wird die flüssige Phase mit 0,27 g Amberlite IR-120 für 15 min geschüttelt. Anschließend werden feinere Partikel über einen Spritzenfilter entfernt und die Probe mittels HPLC vermessen. Die getrocknete Bio-Kohle wird mittels DRIFTS und Elementaranalyse weiter charakterisiert.

---

## DRIFT-Spektroskopie

---

Die Funktionsweise der DRIFT-Spektroskopie ist in [Dro 2008] nachzulesen. Die eingestellten Parameter der Messungen sind in Tabelle 4.1 gezeigt.

**Tabelle 4.1:** Parameter der DRIFTS-Messungen.

| Parameter                      | Einstellung |
|--------------------------------|-------------|
| Dauer der Messung              | 1000 Scans  |
| Auflösung / $\text{cm}^{-1}$   | 4           |
| Messbereich / $\text{cm}^{-1}$ | 5000-550    |
| Apertur / mm                   | 6           |
| Spiegelgeschw. / kHz           | 10          |
| Strahlenteiler                 | KBr         |
| Referenz                       | KBr         |

---

## Temperaturprogrammierte Desorption

---

Die Versuche wurden an einem TG/DTA-Versuchsstand der Firma Netzsch (Thermowaage STA 449 C Jupiter; Software Proteus Version 4.8.4) mit gekoppeltem Massenspektrometer (Omnistar<sup>TM</sup> von Pfeiffer Vacuum; Software Quadstar 32-bit Version 7.03) durchgeführt. Die Steuerung der Inertgaszufuhr ( $100 \text{ mL min}^{-1}$  Argon) erfolgt mit LabView (National Instruments; Version 8.2.1). Die Versuche werden mit 50 mg Furfural-Kohle in Aluminiumoxidtiegel durchgeföhrt, welcher mit leerem Referenztiegel im Ofenraum platziert wird. Nach ausreichender Inertisierung des Probenraumes werden die Proben mit einer Rate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  auf  $900^\circ\text{C}$  geheizt und die Desoptionsprodukte im Intergasstrom zum Massenspektrometer gespült.

---

## Flüssige Phase

---

Die flüssige Phase wird in ein HPLC-System mit Autosampler (Spark Basic Marathon) (Injektionsschleife  $20 \text{ yL}$ ) gegeben. Als Pumpe dient ein Varian ProStar 215 Modul mit einem Eluent von  $0,002$  molarer wässrigen Schwefelsäure mit einer Flussrate von  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . Mit einer Interaction ION-300/ $\text{H}^+$  Säule, welche auf  $25^\circ\text{C}$  temperiert ist, werden die Komponenten getrennt und mittels RI-Detektor (Varian RI ProStar 350) vermessen. Die Steuerung und Auswertung erfolgt mittels eines Galaxie Chromatography Data System 1.0.

---

Nach Identifikation der Produkte mit GC-MS werden die erhaltenen Substanzen in bidestilliertem Wasser angesetzt und mit den Lösungen auf % (g g<sup>-1</sup>) kalibriert.

Für die GC-MS Messungen dient ein Shimadzu GCMS-QP2010 SE System mit einer OPTIMA WAXplus 0.25  $\mu\text{m}$  (30 m 0.25 mm ID) bei einem Injektionsvolumen von 0,5 bzw. 1  $\mu\text{L}$ . Die Messmethode sieht zu Beginn einen Heizschritt von 50 auf 240 °C (mit 10 K min<sup>-1</sup>) mit anschließend 15 min halten bei 36,3 cm sec<sup>-1</sup> He (5.0) und einem Split von 25 vor.

---

### **Gasphase**

---

Für die Bestimmung der gasförmigen Produkte wird von Bruker ein IR-Spektrometer vom Typ Alpha verwendet. Die Messung erfolgt mit der Software OPUS im Messbereich von 5000 bis 500 cm<sup>-1</sup> und einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> mit 100 Scans pro Spektrum. Die Messzelle wird vor Beginn mit Stickstoff inertisiert und der Hintergrund bestimmt. Anschließend wird über ein Nadelventil die Gasphase aus den 40 ml HTC-Reaktoren in die Messzelle geleitet und die Messung gestartet.

---

### **Elementaranalyse**

---

Die elementare Zusammensetzung wird mit einem VarioEL III CHN der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Hierzu werden 1-3 mg der gemörsterten Probensubstanz in Zinnschiffchen gewogen und gefaltet. Die Überprüfung des Gerätes erfolgt über Blindwertbestimmungen und Messungen mit Dimedon, bevor mit Acetanilid der Tagesfaktor bestimmt wird. Anschließend werden die Proben inertisiert und in das Verbrennungsrohr gegeben. Mittels Sauerstoffstrom werden diese vollständig verbrannt. Überschüssiger Sauerstoff wird im Reduktionsrohr gebunden und Stickoxide zu Stickstoff reduziert. Die Komponenten N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O werden anschließend mittels Sorption voneinander getrennt und über einen WLD-Detektor quantifiziert. Sowohl zwischen einzelnen Messreihen, als auch am Ende befinden sich weitere Acetanilidproben, um einen einwandfreien Betrieb überprüfen zu können.

## Brennwertbestimmung

Das verwendete adiabatische Bombenkalorimeter (IKA C200) wird zunächst durch die Verbrennung von 0,5 g Benzoesäure kalibriert. Das Probenmaterial (0,5 g) wird mittels Presse verdichtet und in einem Glastiegel auf einen Baumwollfaden gelegt. Die Bombe wird in das Kalorimeter eingebaut und mit Sauerstoff auf 30 bar gefüllt. Die Zündung erfolgt nun über das elektrische Entzünden des Fadens. Durch die Messung der Temperaturerhöhung des Wassers um die Bombe wird nun die freigesetzte Energiemenge bestimmt.

## Chemikalien

Die Chemikalien die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind im Folgenden tabellarisch gelistet und thematisch sortiert.

**Tabelle 4.2:** Ausgangsstoffe der HTC.

| Ausgangsstoffe                           | Cas.-Nr.  | Lieferant            | Reinheit/Konzentration       |
|--|-----------|----------------------|------------------------------|
| Buchenholz B 5/10 [„A“]                  |           |                      |                              |
| Buchenholz B 7/20                        |           | Johannes Brandenburg |                              |
| Buchenholz B 10/40                       |           | GmbH & Co. KG        |                              |
| Buchenholz B 20/160 [„B“]                |           |                      |                              |
| Cellulose, mikrokristallin,<br>Ø ~ 90 µm | 9004-34-6 | Acros organics       | extra pure                   |
| Furfural                                 | 95-01-1   | Acros organics       | 99%                          |
|  |           |                      | >90% (schwefelfrei)          |
| Lignin (Protobind 1000)                  | 9005-53-2 | GreenValue SA        | Mn 1000-2000<br>Mw 4000-6000 |
| D-(+)-Xylose                             | 58-86-6   | Fisher Scientific    | 98%                          |

**Tabelle 4.3:** Sonstige verwendete Chemikalien.

| Kalibration/Sonstiges | Cas.-Nr.  | Lieferant      | Reinheit/Konzentration                  |
|-----------------------|-----------|----------------|---|
| Ameisensäure          | 64-18-6   | Acros organics | >98%                                    |
| Bernsteinsäure        | 110-15-6  | Acros organics | 99%                                     |
| Essigsäure            | 64-19-7   | Acros organics | >99%                                    |
| Formaldehyd           | 50-00-0   | Acros organics | 37 wt% in Wasser mit<br>5-10%MeOH stab. |
| Glykolsäure           | 79-14-1   | Acros organics | 99%                                     |
| Lävulinsäure          | 123-76-2  | Acros organics | 98+%                                    |
| Maleinsäure           | 110-16-7  | Acros organics | 99%                                     |
| meso-Erythritol       | 149-32-6  | Acros organics | 99%                                     |
| Schwefelsäure         | 7664-93-9 | Acros organics | Standartlg. / 1 N                       |
| Wasserstoffperoxid    | 7722-84-1 | diverse        | 30-60%                                  |

---

## 5 Ergebnisse und Diskussion

---

### 5.1 HTC von Xylose und Furfural

---

Bei der Umsetzung von Biomasse mittels hydrothormaler Carbonisierung entsteht über Xylose Furfural. Über den Separationsansatz wird das Reaktionsverhalten der einzelnen Bestandteile und Komponenten untersucht und damit das Verständnis für die Umsetzung von Biomasse verbessert. Als Biomassemodellsubstanz werden daher Furfural und Xylose getrennt umgesetzt und die Erkenntnisse kombiniert und verglichen. Dieses Kapitel zeigt das erhaltene Reaktionsnetz sowie den Vergleich zwischen dem ermittelten Modell und den gemessenen Werten. Die Informationen, die z.B. über den Feststoff erhalten werden, sind ebenfalls in den entsprechenden Unterkapiteln angeführt.

---

#### 5.1.1 Reaktionsnetz und Modellierung

---

Für dieses Reaktionsnetz wurde die HTC von Furfural und die von Xylose getrennt untersucht, wodurch im ersten Schritt diverse Produkte identifiziert und analysiert werden konnten. Mittels Messungen bei unterschiedlicher Verweilzeit und Temperatur konnten Konzentrations-Zeit-Verläufe bestimmt werden. Um den Feststoff beschreiben zu können wurde über Ausbeute und Zusammensetzung die entsprechende Kohlenstoffmenge ermittelt. Direkt bei Betrachtung der Werte wird deutlich, dass der Schwerpunkt der Modellierung mittels Presto Kinetics (Dr. Michael Wulkuw Computing in Technology GmbH) auf einer genauen Abbildung des Feststoffes liegt, da dieser, im Gegenzug zu den sehr geringen Mengen an bestimmten organischen Substanzen, den größten Teil des Kohlenstoffes enthält. Zum Ausgleich der Kohlenstoffbilanz ( $n_{c,0} - n_c > 0$ ) reagiert überschüssiger Kohlenstoff der einzelnen Reaktionspfade zum Bilanzfehler („fehlender Kohlenstoff“).

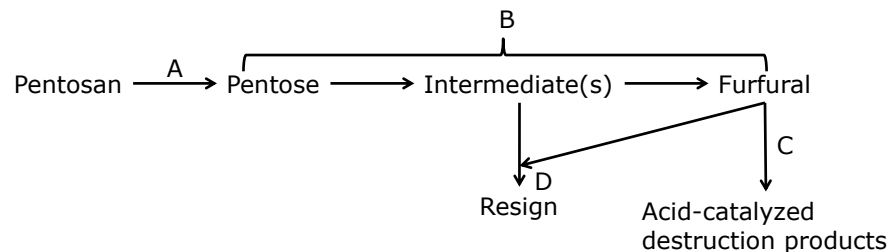
---

##### 5.1.1.1 Reaktionsnetz

---

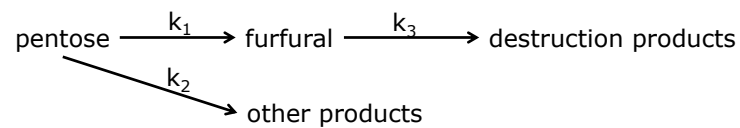
Zunächst wurde ein Reaktionsnetz mit Hilfe der Literatur und den ermittelten Produkten erstellt. Dieses Modell wurde erst auf die HTC-Messreihen von reinem Furfural und schließlich auf die Umsetzung von Xylose in der HTC angepasst. Dabei stellte sich heraus, dass die erhaltenen Produkte aus Xylose nicht ausschließlich über das Furfural gebildet werden, sondern es direkte Abbaureaktionen gibt, denn die gemessenen Konzentrationen lassen sich nur durch solche Reaktionsmöglichkeiten erklären.

Generell sind in der Literatur einige Reaktionsschemata dargestellt, deren Grundstruktur recht ähnlich ist. Dunlop et al. postulierte 1948 die Reaktion von Xylose über Intermediate zu Furfural, wobei dieses durch eine Intermediat-Furfuralreaktion abreagiert (Abbildung 5.1) [Dun 1948].



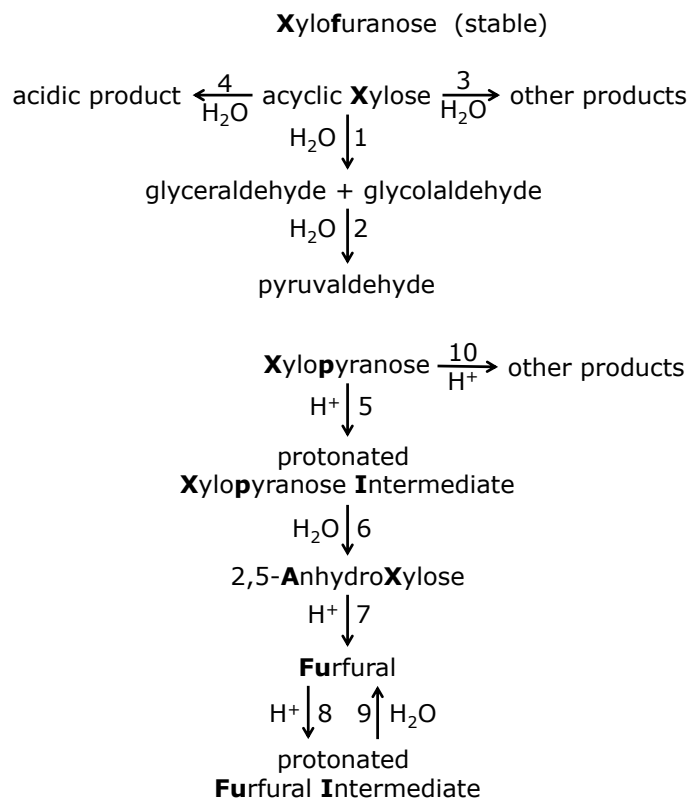
**Abbildung 5.1:** Reaktionsschema nach Dunlop et al. [Dun 1948].

Garrett et al. haben diesen Ansatz experimentell mit Ribose verwendet und festgestellt, dass eine Parallelreaktion von Zucker über Furfural und zu Abbauprodukten die gemessenen Werte wesentlich besser beschreibt (Abbildung 5.2) [Gar 1969].



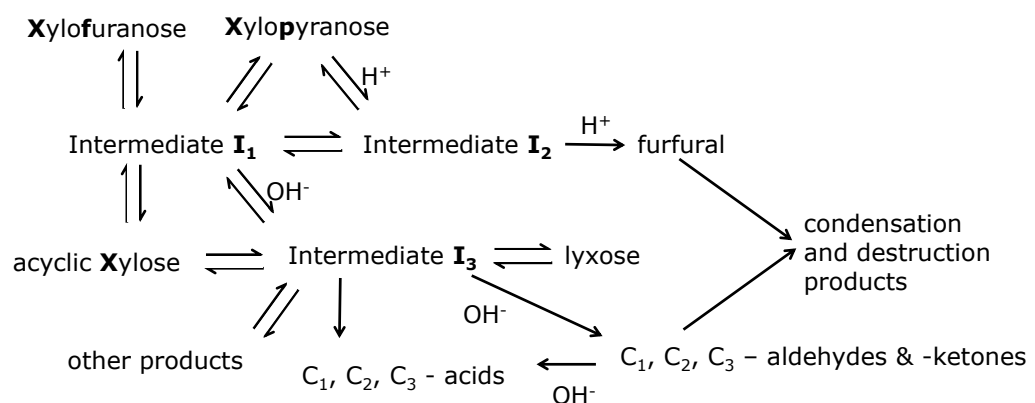
**Abbildung 5.2:** Vorgeschlagener Mechanismus nach Garrett et al. [Gar 1969].

Von Antal et al. wird postuliert, dass Furfural nur aus einer cyclischen Form der Xylose entsteht und Fragmente bzw. Abbauprodukte direkt aus der acyclischen Xylose gebildet werden. Dafür muss aber die Isomerisierung der beiden Ringformen über das offenkettige Intermediat bei 250 °C langsam sein (Abbildung 5.3) [Ant 1991].



**Abbildung 5.3:** Modell der Furfural-Bildung nach [Ant 1991].

An dieser Stelle ist auch Oefner et al. zu nennen, die mittels ihrer Messungen und der Literatur ebenfalls ein Reaktionsnetz postuliert haben, welches sich hauptsächlich auf die Reaktionen von Xylose zu Intermediaten und azyklischer Xylose sowie Xylofuranose/-pyranose konzentriert (Abbildung 5.4) [Oef 1992].



**Abbildung 5.4:** Modell der Xyloseumsetzung nach [Oef 1992].

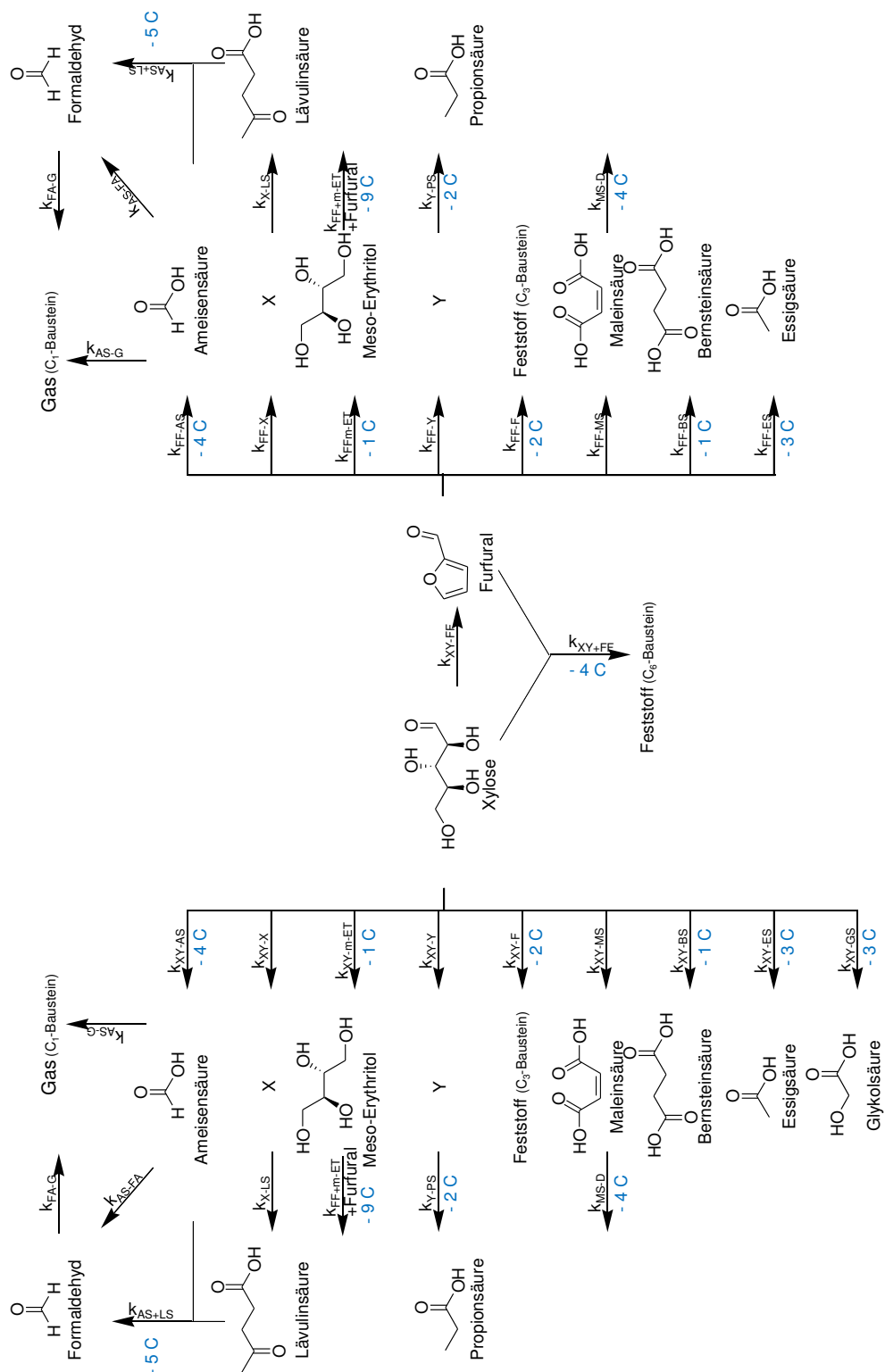
---

In [Wei 2010] wurde die Intermediat-Furfural Reaktion lediglich durch eine Xylose-Furfural Reaktion ersetzt. Nach Lamminpää gibt es verschiedene Reaktionsmechanismen zu Furfural deren Anteil an der Umwandlung von Lösemitteln, Katalysator und den Reaktionsbedingungen abhängt. Dies beeinflusst entsprechend auch die Bildung der anderen Abbauprodukte [Lam 2015].

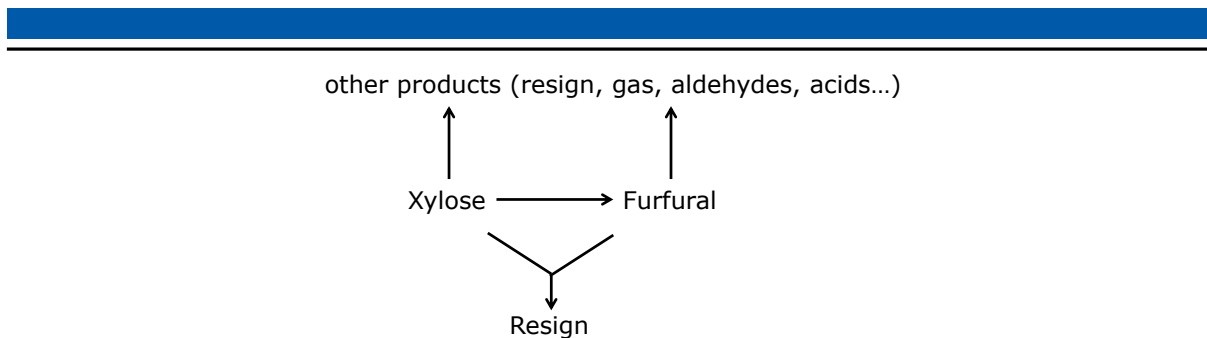
Danon et al. sind zu dem Schluss gekommen, dass es viele ähnliche Reaktionsmodelle gibt, die jedoch mit sehr unterschiedlichen Parametern (Temperatur, Konzentration, Verweilzeit, Zusätze/Katalysatoren) ermittelt wurden, sodass die Ergebnisse nur sehr schwer vergleichbar sind [Dan 2014]. Untersuchungen im Rohrreaktor mit Verweilzeiten unter 3 Minuten haben gezeigt, dass der Druck während der Umsetzung von Xylose bei 250 °C von 34,6 MPa auf 6,3 MPa keinen signifikanten Einfluss auf die säurekatalysierten Reaktionen hat [Ant 1991]. Ebenso scheint nach Antal et al. Furfural als Brønstedt-Base mit  $\text{H}_3\text{O}^+$  z.B. durch zugesetzte Säuren stabiles, protoniertes Furfural zu bilden, wodurch die Protonenkonzentration gemindert wird und das Reaktionsverhalten näher an dem einer nicht sauerkatalysierten Reaktion liegt [Ant 1991].

In dieser Arbeit wurde zunächst das Reaktionsverhalten von Furfural untersucht und die entstehenden Produkte analysiert. Diverse direkte Umsetzungen der identifizierten Produkte in der HTC und die Modellierung der Ergebnisse ergeben den Wissensstand zu Furfural in Abbildung 5.5. Die Ergebnisse aus der Untersuchung der Modellspezies Xylose werden für die weitere Modellentwicklung hinzugezogen. Dabei zeigt sich, dass zum einen ein neues Produkt (Glykolsäure) entsteht und zum anderen die gemessenen Produktkonzentrationen nicht mehr mit dem Furfural-Modell konform sind. Daher wird das Modell um die Direktzersetzungsreaktionen von Xylose, sowie einer Xylose-Furfural-Reaktion ergänzt. Ob die Änderungen über den Einfluss von Xylose (auf pH-Werte, Löslichkeiten o.ä.) auf das Gesamtsystem oder durch all die gezeigten Umwandlungsreaktionen abläuft kann in dieser Arbeit nicht genauer geklärt werden. In den Abbildung 5.5 und Abbildung 5.6 wird das in dieser Arbeit entwickelte Modell dargestellt.





**Abbildung 5.5:** Ermitteltes Reaktionsmodell der HTC von Furfural sowie von Xylose (hinterlegt). In blau dargestellt sind die bei der jeweils „frei“ werdende Kohlenstoffe, die in den „fehlenden Kohlenstoff“ („D“) reagieren. Xylose reagiert demnach unter anderem zu Ameisensäure und 4 Kohlenstoffäquivalente mit der Geschwindigkeit  $k_{XY-AS}$ .



**Abbildung 5.6:** Übersicht über das Modell dieser Arbeit.

Für Aussagen über detaillierte Reaktionsmechanismen ist das System zu komplex, sodass hier nur einige mögliche ablaufende Reaktionen übersichtlich dargestellt werden können. Mit diesen beispielhaft gezeigten Reaktionen können die einzelnen Produkte über verschiedene Wege erklärt werden. Generell werden in diesem Modell einzelne Reaktionsschritte wie z.B. Umlagerungen nicht berücksichtigt, sondern die globale Kinetik der (Gesamt-)Reaktion von beobachtetem Edukt A nach Produkt B betrachtet. Wie dem Modell zu entnehmen ist, wurde weitestgehend auf nicht gemessene Substanzen verzichtet und die Bilanzlücke als „fehlender Kohlenstoff“ berücksichtigt. Bei Propionsäure und Lävulinsäure zeigen die Messungen und Modellierungen, dass es eine weitere Vorläuferspezies gibt, die aber im Zuge dieser Arbeit nicht näher definiert werden konnte, sodass die Substanzen „X“ und „Y“ eingeführt wurden. In Tabelle 5.1 sind einige mögliche ablaufende Reaktionen schematisch dargestellt.

**Tabelle 5.1:** Schematische Darstellung möglicher ablaufender Reaktionen.

|                                  |  |
|----------------------------------|--|
| Wasseraddition/<br>-eliminierung | $R_1-CH=CH-R_2 + H_2O \rightleftharpoons R_1-CH(OH)-CH_2-R_2 \quad \text{bzw.} \quad R_1-CH_2-CH(OH)-R_2$              |
| Esterbildung/<br>Verseifung      | $R_1-O-C(=O)-R_2 + H_2O \rightleftharpoons R_1-OH + HO-C(=O)-R_2$  |
| Etherbildung/-<br>spaltung       | $R_1-OH + HO-CH_2-R_2 \rightleftharpoons R_1-O-CH_2-R_2 + H_2O$  |
| Keto-Enol<br>-Tautomerie         | $R_1-CH(OH)-CH=CH-R_2 \rightleftharpoons R_1-C(=O)-CH_2-CH=CH-R_2$   |
| C=O-Verschiebung                 | <p>Lobry-de-Bruyn-Alberda-van-Ekenstein-Umlagerung:</p> $R_1-CH(OH)-C(=O)-R_2 \rightleftharpoons R_1-C(=O)-CH(OH)-R_2$ |

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| Cannizzaro-Reaktion              | $R_1-\overset{\text{O}}{\parallel}C + \overset{\text{O}}{\parallel}C-R_2 \longrightarrow R_1-CH_2OH + HO-\overset{\text{O}}{\parallel}C-R_2 \text{ bzw. } R_1-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}C + HO-CH_2-R_2$   |
| Aldol-/ Retro-kondensation       | $R_1-\overset{\text{O}}{\parallel}C + \overset{\text{O}}{\parallel}C-R_2 \rightleftharpoons R_1-CH(OH)-CH(R_2)-\overset{\text{O}}{\parallel}C \rightleftharpoons R_1-CH=C(R_2)-\overset{\text{O}}{\parallel}C + H_2O$   |
| Claisen-kondensation             | $R_1-O-\overset{\text{O}}{\parallel}C-CH_2-R_2 + R_3-O-\overset{\text{O}}{\parallel}C-CH_2-R_4 \rightleftharpoons R_2-CH_2-\overset{\text{O}}{\parallel}C-CH(R_4)-\overset{\text{O}}{\parallel}C-OR_3 + R_1-OH$   |
| (Halb-) Acetalbildung/-hydrolyse | $R_1-\overset{\text{O}}{\parallel}C-R_2 + HO-R_3 \xrightleftharpoons{H^+} R_1-C(OH)(R_2)-O-R_3 + H_2O$ $R_1-C(OH)(R_2)-O-R_3 + HO-R_4 \xrightleftharpoons{H^+} R_4-O-C(R_1)(R_2)-O-R_3 + H_2O$  |
| Diels-Alder Reaktion             | $\begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ R_2-C=C \\ \diagdown \\ R_3 \end{array} + \begin{array}{c} R_6 \\ \diagup \\ R_5-C=C \\ \diagdown \\ R_4 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \quad R_6 \\ \diagup \quad \diagdown \\ R_3 \quad R_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ R_4 \end{array}$   |
| Decarbonylierung                 | $R_1-\overset{\text{O}}{\parallel}C-R_2 \longrightarrow R_1-R_2 + CO$   |
| Decarboxylierung                 | $R_1-\overset{\text{O}}{\parallel}C-OH \longrightarrow R_1-H + CO_2$  |
| En-Reaktion                      | $\begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ R_2-C=C \\ \diagdown \\ R_3 \end{array} + \begin{array}{c} R_5 \\ \diagup \\ R_4-C=C \\ \diagdown \\ R_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \quad R_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ R_3 \quad R_4 \end{array} \text{ bzw. } \begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \quad R_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ R_3 \quad R_5 \end{array}$ |

|                          |   |
|--------------------------|---|
| Nukleophile Substitution | <p>S<sub>N</sub>1-Reaktion:</p> $\text{Nu}^- + \begin{array}{c} \text{R}_3 \\   \\ \text{R}_2 - \text{C} - \text{X} \\   \\ \text{R}_1 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R}_3 \\   \\ \text{R}_2 - \text{C} - \text{Nu} \\   \\ \text{R}_1 \end{array} + \text{X}^-$ <p>Nu: Nukleophil<br/>X: Abgangsgruppe</p> <p>S<sub>N</sub>2-Reaktion:</p> $\text{Nu}^- + \begin{array}{c} \text{R}_3 \\   \\ \text{R}_1 - \text{C} - \text{X} \\   \\ \text{R}_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R}_3 \\   \\ \text{Nu} - \text{C} - \text{R}_1 \\   \\ \text{R}_2 \end{array} + \text{X}^-$ <p>Nu: Nukleophil<br/>X: Abgangsgruppe</p> |
| Reduktion/<br>Oxidation  | $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{COOH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{COOH} \end{array} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   |

Um Reduktions- und Oxidationsreaktionen besser zu verstehen wurden bei 200 und 250 °C Glykolsäure und Ameisensäure (jew. 1 % (g g<sup>-1</sup>)) in Wasser für 90 h umgesetzt. Mittels GC-MS konnte in den Proben Essigsäure nachgewiesen werden, wodurch Ameisensäure als Reduktionsmittel im Prozess wirkt.

#### 5.1.1.2 Reaktionsmodell

Die Umsetzung findet in einem Batchreaktor statt und daher werden der Modellierung die Annahmen eines STR („stirred tank reactor“) zugrunde gelegt (kein Temperatur- und Konzentrationsgradient). Dadurch wird aus der Stoffmengenbilanz nur der Reaktionsterm verwendet. Der zeitliche Konzentrationsverlauf sieht nach Division durch das Reaktionsvolumen wie folgt aus:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_j v_{ij} * k_j * c_i \quad 5.1$$

Mit  $v_{ij}$  als stöchiometrischer Koeffizient der Komponente  $i$  in Reaktion  $j$  mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_j$  der Reaktion  $j$  und Konzentration  $c_i$  der Komponente  $i$ .

Aus dieser Gleichung ergeben sich die im Folgenden aufgeführten Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze:

Furfural („FF“):

$$\begin{aligned} \frac{dFF}{dt} = & k_{XY-FF} * XY - FF * (k_{XY+FF} * XY + k_{FF-AS} + k_{FF-X} + k_{FF-m-ET} + k_{FF+m-ET} * m-ET + \\ & k_{FF-Y} + k_{FF-F} + k_{FF-MS} + k_{FF-BS} + k_{FF-ES}) \end{aligned} \quad 5.2$$

---

Xylose („XY”)

$$\frac{dXY}{dt} = -XY * (k_{XY-FF} + k_{XY+FF} * FF + k_{XY-AS} + k_{XY-X} + k_{XY-m-ET} + k_{XY-Y} + k_{XY-F} + k_{XY-MS} + k_{XY-BS} + k_{XY-ES} + k_{XY-GS}) \quad 5.3$$

Feststoff („F”):

$$\frac{dF}{dt} = 3 * k_{FF-F} * FF + 6 * k_{XY+FF} * XY * FF + 3 * k_{XY-F} * XY \quad 5.4$$

Ameisensäure („AS”):

$$\frac{dAS}{dt} = k_{FF-AS} * FF + k_{XY-AS} * XY - k_{AS-FA} * AS - k_{AS+LS} * AS * LS \quad 5.5$$

Komponente X („X”):

$$\frac{dX}{dt} = k_{FF-X} * FF + k_{XY-X} * XY - k_{X-LS} * X \quad 5.6$$

Komponente Y („Y”):

$$\frac{dY}{dt} = k_{FF-Y} * FF + k_{XY-Y} * XY - k_{Y-PS} * Y \quad 5.7$$

Bernsteinsäure („BS”):

$$\frac{dBS}{dt} = k_{FF-BS} * FF + k_{XY-BS} * XY \quad 5.8$$

Essigsäure („ES”):

$$\frac{dES}{dt} = k_{FF-ES} * FF + k_{XY-ES} * XY \quad 5.9$$

Formaldehyd („FA”):

$$\frac{dFA}{dt} = k_{AS-FA} * AS + k_{AS+LS} * AS * LS - k_{FA-G} * FA \quad 5.10$$

Maleinsäure („MS”):

$$\frac{dMS}{dt} = k_{FF-MS} * FF + k_{XY-MS} * XY - k_{MS-D} * MS \quad 5.11$$

Meso-Erythritol („m-ET”):

$$\frac{dm-ET}{dt} = k_{FF-m-ET} * FF + k_{XY-m-ET} * XY - k_{FF+m-ET} * FF * m - ET \quad 5.12$$

---

Glykolsäure („GS“):

$$\frac{dGS}{dt} = k_{XY-GS} * XY \quad 5.13$$

Gas („G“):

$$\frac{dG}{dt} = k_{AS-G} * AS + k_{FA-G} * FA \quad 5.14$$

„fehlender Kohlenstoff“ („D“):

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dt} = & XY * (3 * k_{XY-ES} + k_{XY-Bs} + 4 * k_{XY-AS} + k_{XY-MS} + k_{XY-m-ET} + 3 * k_{XY-GS} + 2 * k_{XY-F}) + \\ & FF * (3 * k_{FF-ES} + k_{FF-Bs} + 4 * k_{FF-AS} + k_{FF-MS} + k_{FF-m-ET} + 2 * k_{FF-F}) + 4 * k_{XY+FF} * FF * \\ & XY + k_{X-LS} * X + 2 * k_{Y-PS} * Y + 4 * k_{LS+AS} * AS * LS + 4 * k_{MS-D} * MS \end{aligned} \quad 5.15$$

Die so bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten können dazu genutzt werden um über eine Arrheniusauftragung die Aktivierungsenergie  $E_A$  und den präexponentiellen Faktor zu bestimmen (siehe Gleichung 5.16). Die Genauigkeit der linearen Anpassung gibt weiterhin Aufschluss darüber wie gut die Wertepaare relativ zueinander sind.

$$\ln(k) = -\frac{E_A}{R} * \frac{1}{T} + \ln(k_0) \quad 5.16$$

Zunächst werden die Messdaten der reinen Furfural-Messreihe modelliert um geeignete Werte für die Umwandlung von Furfural zu erhalten, sodass die aus dem Modell erhaltenen Xylose-Werte besser beurteilt werden können.

---

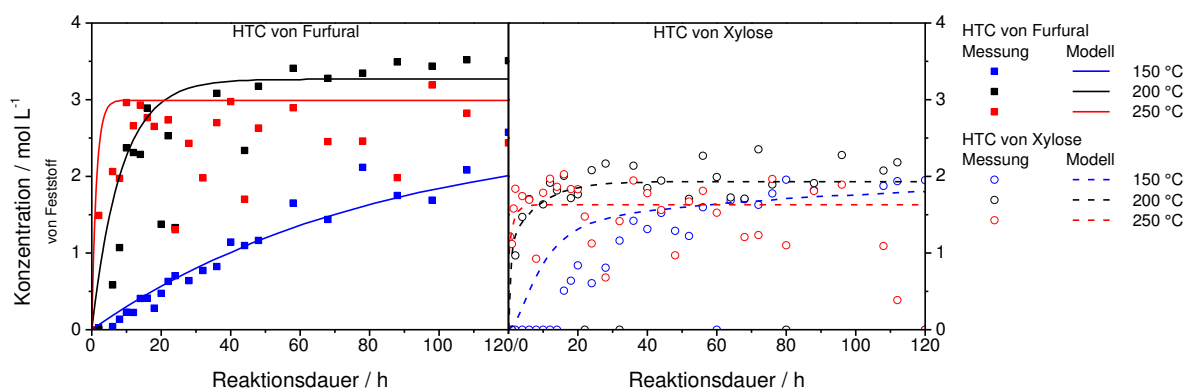
#### 5.1.1.3 Konzentrations-Zeit-Verläufe

---

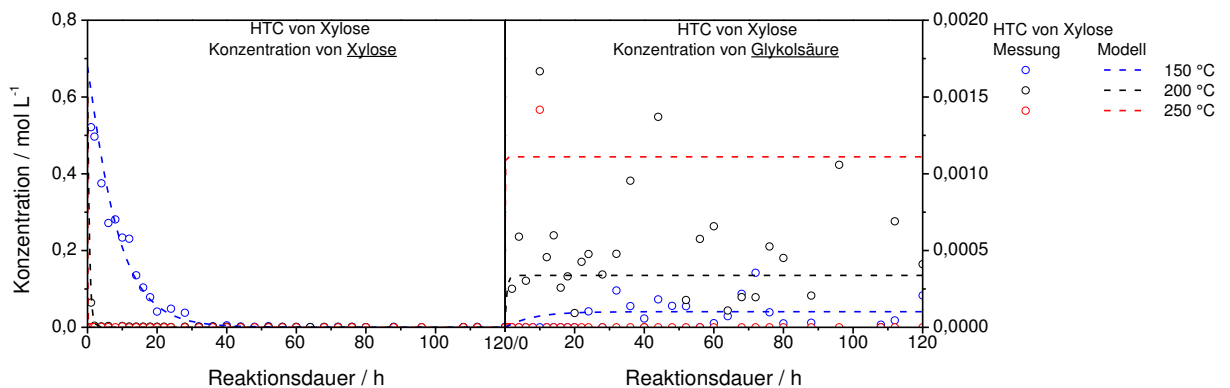
In diesem Unterkapitel werden die Konzentrations-Zeit-Verläufe des Xylose-Modelles gegen die gemessenen Werte der HTC von Furfural (links) und Xylose (rechts) aufgetragen und diskutiert.

Der Feststoff entsteht über drei unterschiedliche Wege, wobei C<sub>3</sub>- und C<sub>6</sub>- Bausteine im Modell entstehen können. Zur Vereinfachung wurde der Feststoff als C<sub>1</sub>-Körper gerechnet, sodass direkt ein Mol Feststoff einem Mol Kohlenstoff entspricht. Über die gemessenen Ausbeuten und Kohlenstoffgehalte wurden die Werte auf mol L<sup>-1</sup> umgerechnet. Bei der HTC von Furfural ist eine starke Streuung bei den Messungen von 250 °C zu erkennen, da nicht der ganze Feststoff aus dem Autoklaven entnommen werden kann. Es zeigt sich oftmals eine Belagbildung am Reaktorinnenrand, der letztlich nur durch Reinigung (Auskochen in

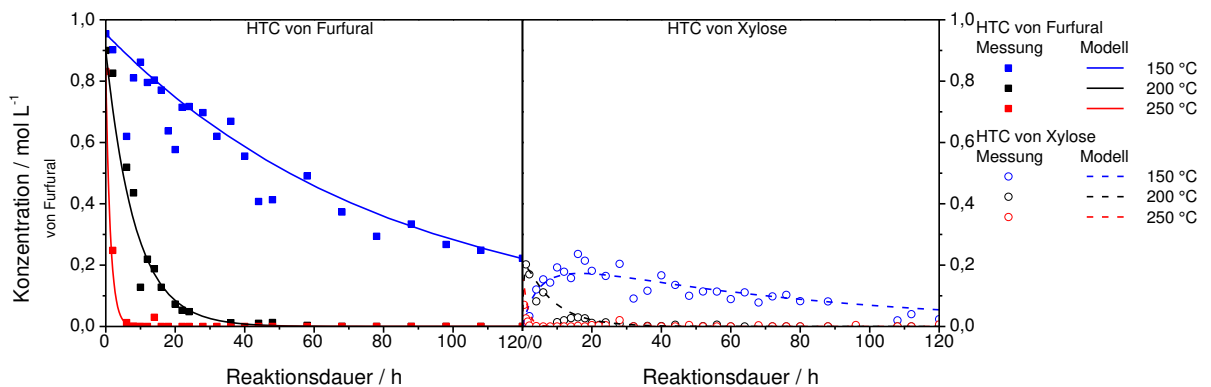
verdünntem  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei  $90^\circ\text{C}$ ) entfernt werden kann. Bei der Umsetzung von Xylose ist dies ebenfalls zu beobachten. Ferner zeigt sich bei kurzen Dauern und geringer Temperatur zu Beginn kaum Feststoff, da Xylose in diesem Zeitfenster noch gelöst bzw. in Form gelöster Zwischenprodukte vorliegt. Vergleichend hierzu sind in Kapitel 3.1 verschiedene postulierte Modelle der Mizellen- bzw. Keimbildung gezeigt, die oberhalb einer Grenzkonzentration ausfallen. [Hoe 2011] beschreibt, dass die Konzentrationen bei steigender Temperatur ein Maximum erreichen und ferner, dass die flüssigen Produkte sich am Feststoff anlagern und auch in den Feststoff einlagern können.



**Abbildung 5.7:** Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf des erhaltenen Feststoffes. Ein Mol Feststoff entspricht einem Mol Kohlenstoff.



**Abbildung 5.8:** Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf von Xylose und Glykolsäure bei der HTC von Xylose.

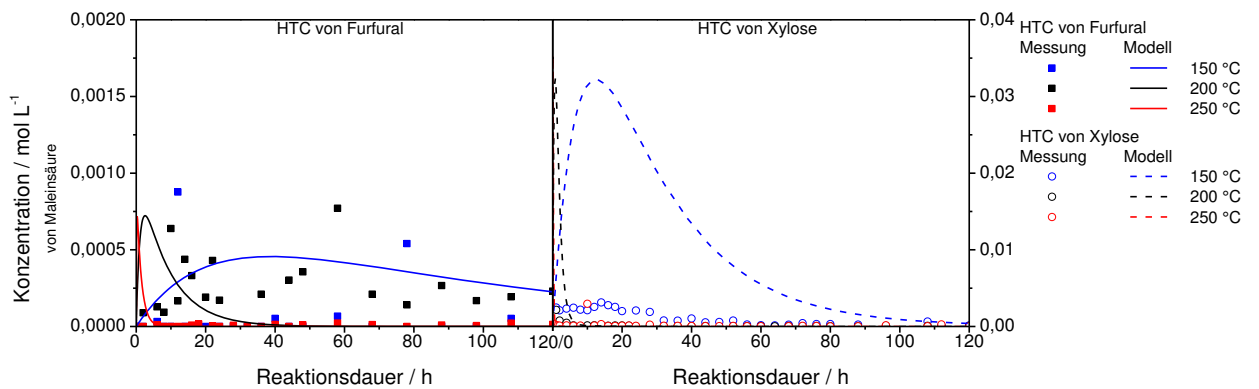


**Abbildung 5.9:** Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf von Furfural.

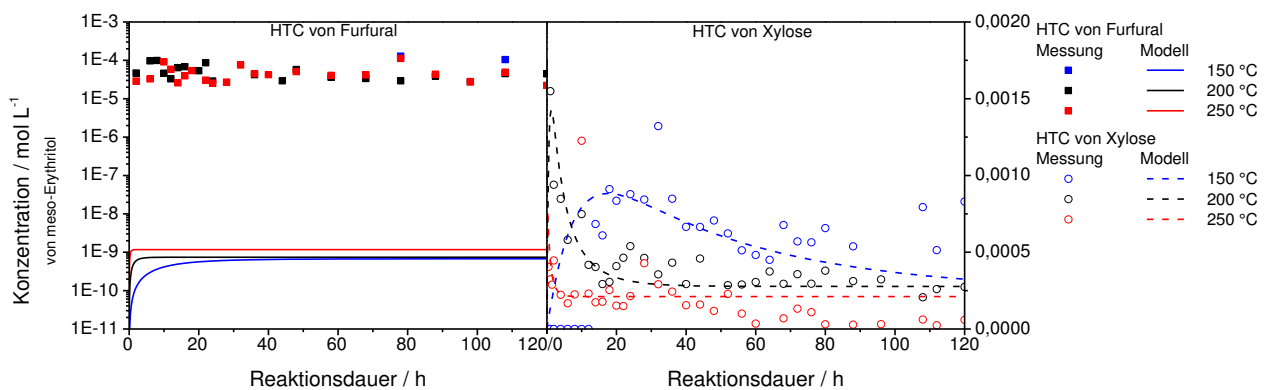
In Abbildung 5.8 (links) und Abbildung 5.9 wird die Erhöhung der Umwandlungsgeschwindigkeiten durch die Temperaturerhöhung sehr deutlich. Die Erzeugung des Furfurals und dessen weitere Umwandlung in andere Produkte (siehe Kapitel 5.1.1.1) ist sehr gut zu sehen. Der Reaktionsverlauf der Xylose entspricht dem Verlauf nach [Moe 2013], wonach bei 200 °C ca. 90 % der Xylose umgewandelt sind. Bei 250 °C soll dies bereits nach 10 Minuten eintreffen, was das Modell dieser Arbeit auch zeigt.

Die Glykolsäure wird lediglich bei der Umwandlung von Xylose detektiert und liegt bei 250 °C kaum noch vor (Abbildung 5.8 (rechts)). In diesem Modell ist keine Folgereaktion von Glykolsäure eingebaut, die erst oberhalb von 200 °C einsetzt. Die Messungen deuten damit auf eine Abreaktion bei hohen Temperaturen hin. Ebenfalls konnte in Versuchen die Reaktion von Glykolsäure mit Ameisensäure zu Essigsäure beobachtet werden. Generell wurden die Einzelreaktionen der Komponenten untereinander in dieser Arbeit nur an wenigen Mischungen untersucht.

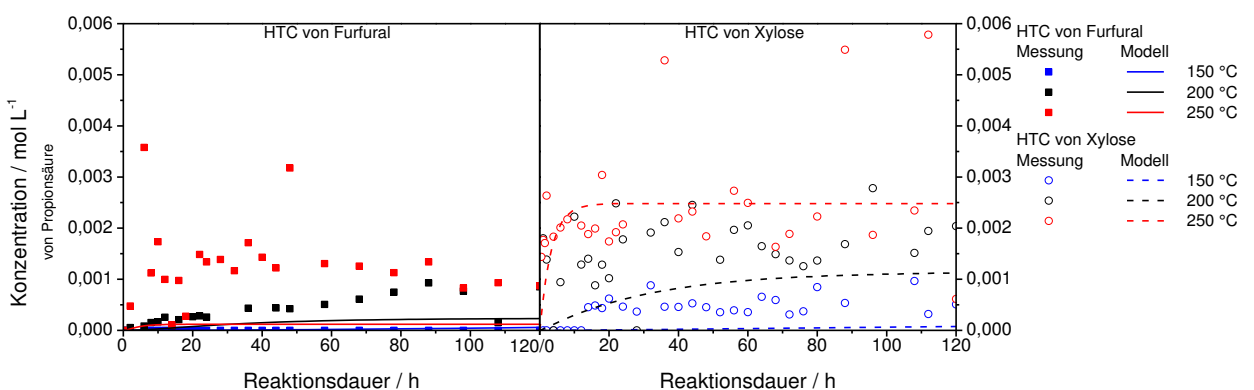




**Abbildung 5.10:** Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf von Maleinsäure.



**Abbildung 5.11:** Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf von meso-Erythritol.

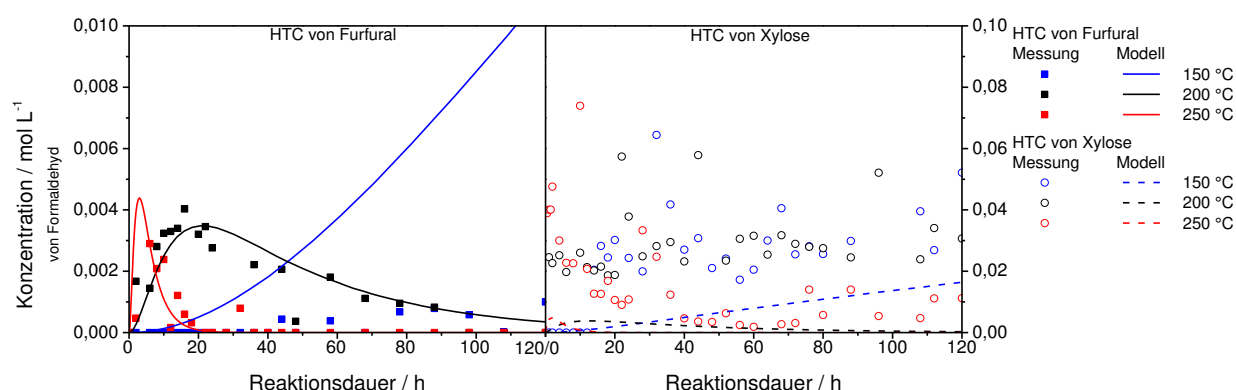


**Abbildung 5.12:** Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf von Propionsäure.

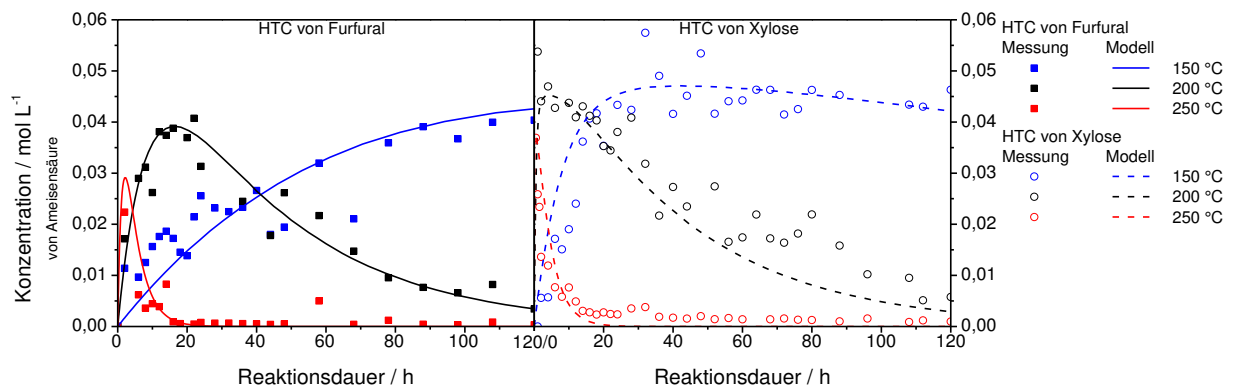
In Abbildung 5.10 bis Abbildung 5.12 sind die Verläufe von Maleinsäure, meso-Erythritol und Propionsäure gezeigt. Die erhaltenen Mengen dieser Produkte sind sehr gering und damit der Messfehler tendenziell größer, wodurch diese Substanzen bei der Parameterschätzung geringer gewichtet werden und entsprechend ungenauer angepasst werden. Generell spiegelt das Modell die gemessenen Reaktionsverläufe wider.

Die Abbildung 5.13 bis Abbildung 5.15 vergleichen die Komponenten Formaldehyd, Ameisensäure und Lävulinsäure in Bezug auf Modell und Messung. Der modellierte Verlauf entspricht den gemessenen Werten der Lävulinsäure, sodass die Kinetik sehr gut angepasst ist. Die Anpassung des Zeit-Verlaufs von Formaldehyd für tiefe Temperaturen und generell bei der Umsetzung von Xylose ist noch nicht optimal gestaltet. Neben der berücksichtigten Gasbildung durch Umsetzung von Formaldehyd sind bei diesen Reaktionsbedingungen aber auch Bakelit-Reaktionen (Bakelit: Phenol-Formaldehyd-Harz aus sauer katalysierter Polykondensation) denkbar. Die Ameisensäure kann sich in CO und Wasser oder CO<sub>2</sub>, Wasser und H<sub>2</sub> zersetzen [Bje 1992].

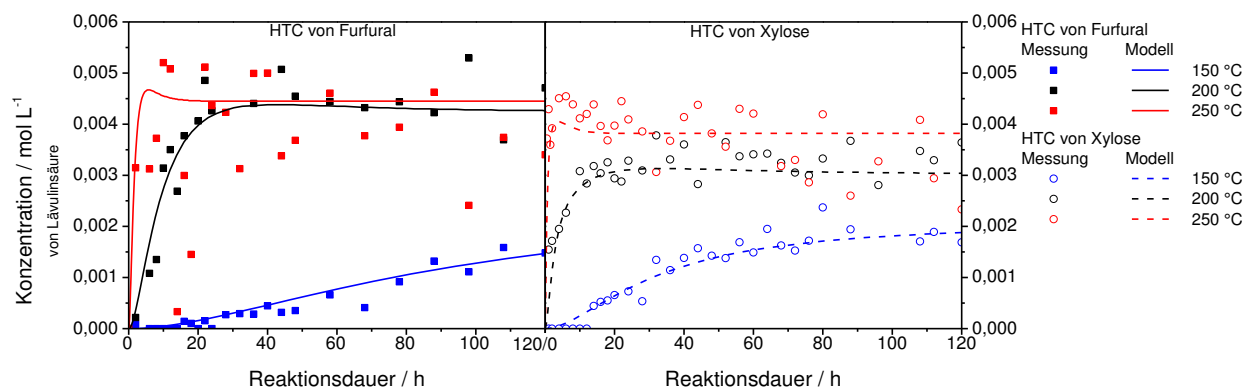
Das Gas wird im Modell als ein C<sub>1</sub>-Baustein z.B. CO oder CO<sub>2</sub> angenommen. Die Gasphase wird nach der Reaktion über einen Schlauch in einen mit Wasser gefüllten umgedrehten Standzylinder geleitet, sodass die Volumenmenge abgelesen werden kann. Dabei wird angenommen, dass die gasförmigen Komponenten nur CO<sub>2</sub> sind. Damit ergibt die gemessene Gasphase bei der HTC von Xylose (250 °C, 120 h) umgerechnet eine Gasmenge von 0,176 mol L<sup>-1</sup>, sodass in der Messung wesentlich mehr Gas entsteht als im Modell errechnet wurde (Abbildung 5.16). Allerdings sind noch weitere Reaktionen zu gasförmigen Produkten denkbar, aber nicht implementiert, wie z.B. H<sub>2</sub> aus Ameisensäure.



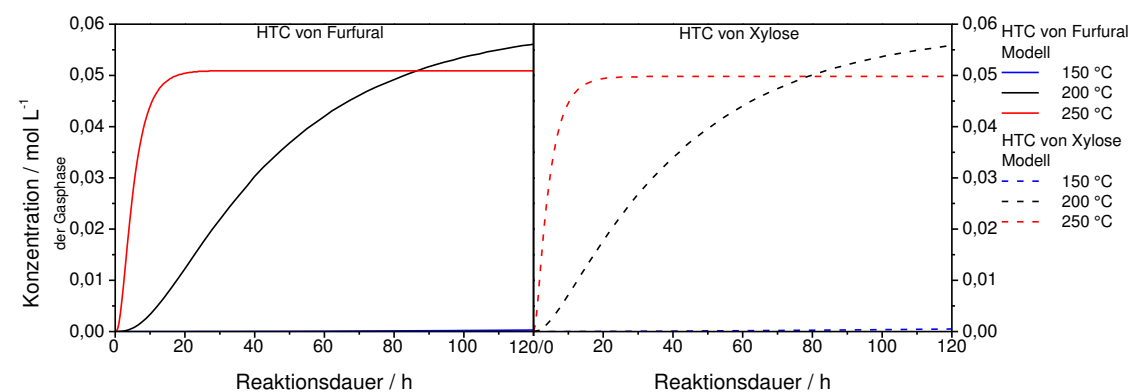
**Abbildung 5.13:** Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf von Formaldehyd.



**Abbildung 5.14:** Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf von Ameisensäure.

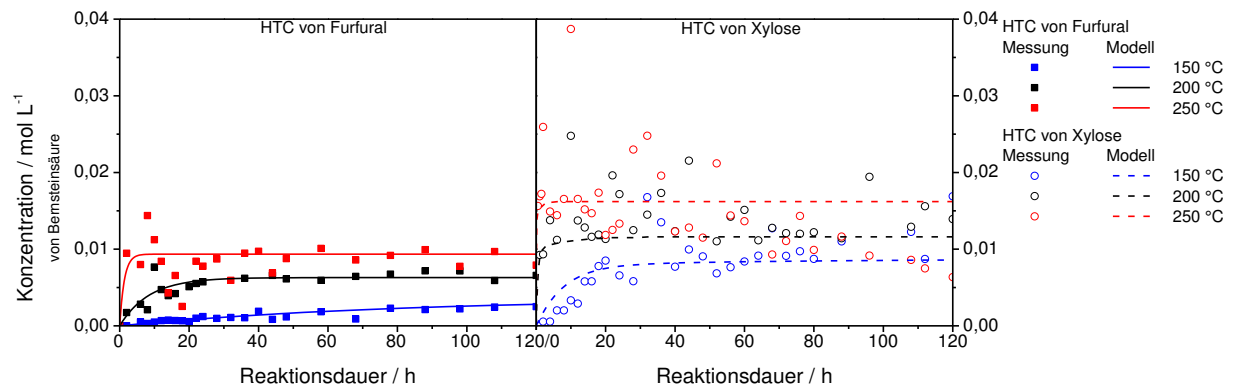


**Abbildung 5.15:** Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf von Lävulinsäure.

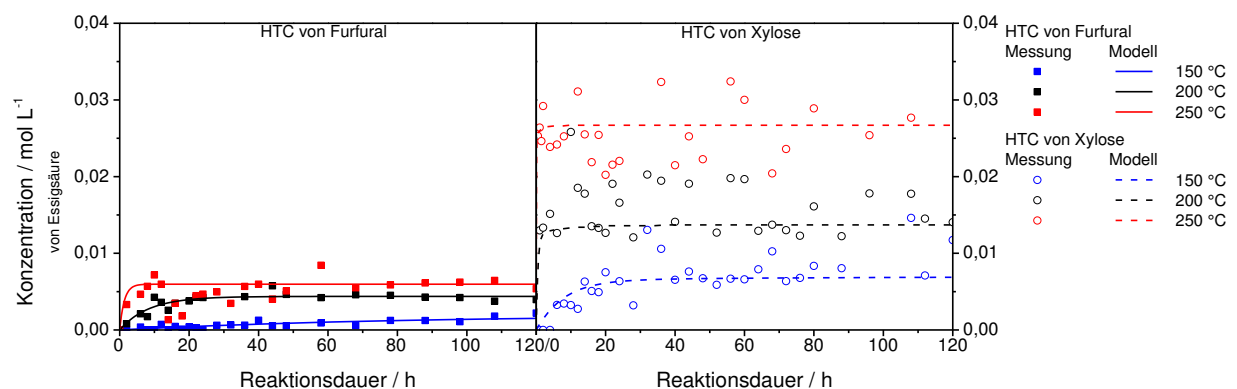


**Abbildung 5.16:** Modellerte Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf der vollständig gelösten Gasphase. Hierbei ist ein Mol Gas gleich ein Mol Kohlenstoff.

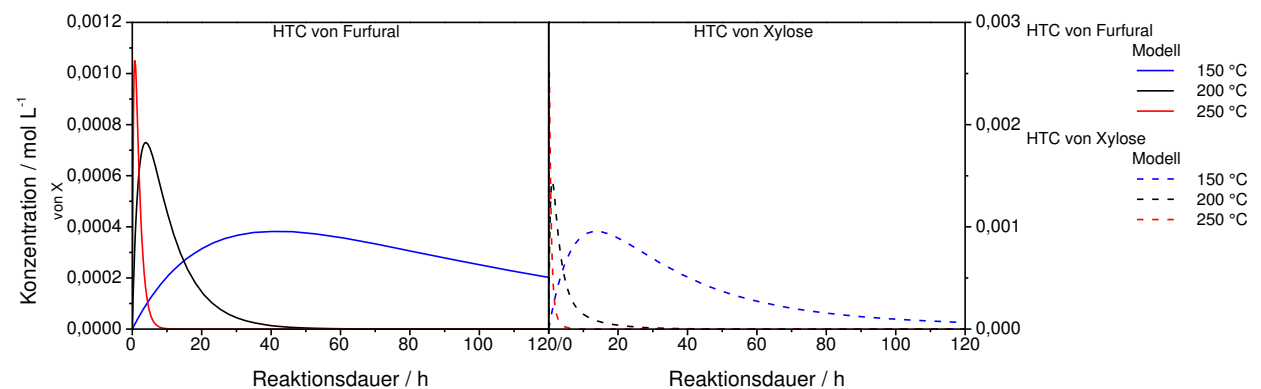
Das Modell beschreibt die gemessenen Werte der Produkte Bernsteinsäure und Essigsäure sehr gut (Abbildung 5.17 und Abbildung 5.18). Die eingeführten Modellspezies X und Y sind ebenfalls aufgetragen (Abbildung 5.19 und Abbildung 5.20).



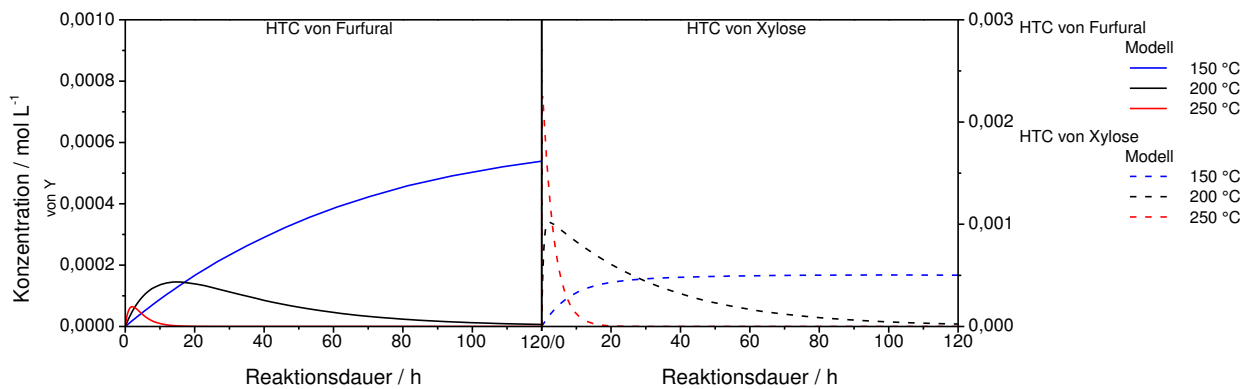
**Abbildung 5.17:** Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf von Bernsteinsäure.



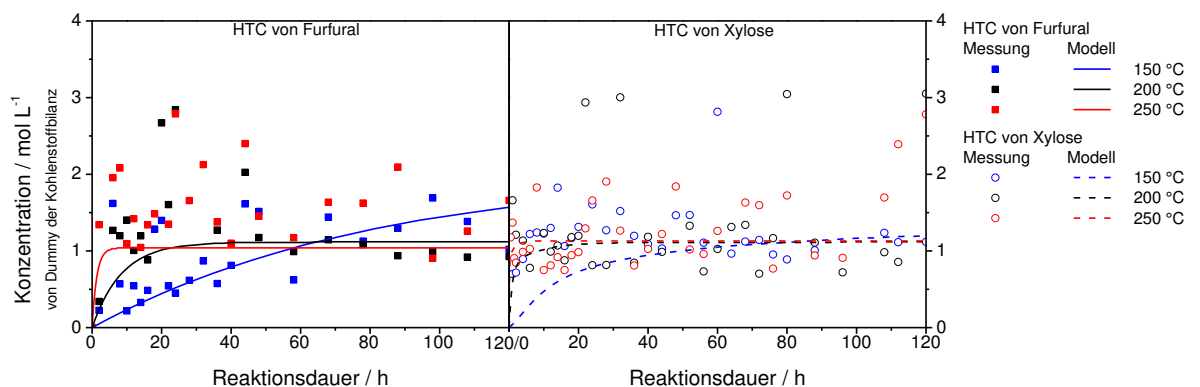
**Abbildung 5.18:** Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf von Essigsäure.



**Abbildung 5.19:** Modellerte Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf der Modellspezies X.



**Abbildung 5.20:** Modellierte Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf der Modellspezies Y.



**Abbildung 5.21:** Vergleich gemessener und modellierter Werte für den Konzentrations-Zeit-Verlauf des „fehlenden Kohlenstoffes“.

Abbildung 5.21 zeigt den „fehlenden Kohlenstoff“, somit die Kohlenstoffe (1 mol „fehlender Kohlenstoff“ entspricht 1 mol C), die nicht über das Modell beschrieben werden können, aber über die Ausgangsmenge vorhanden sein müssen. Hierzu zählen z.B. nicht detektierte gelöste Produkte, Ausbeuteverluste bei der Aufarbeitung des Reaktors/Feststoffes, sowie die bewusst unterberechnete Gasphase. Zum Vergleich ist in der Abbildung auch die nicht ermittelte Kohlenstoffmenge/Bilanzlücke der Messungen dargestellt, diese stimmt mit dem Modell überein.

#### 5.1.1.4 Ergebnisse des Reaktionsmodells

Durch die Messung und Modellierung bei unterschiedlichen Temperaturen können Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien berechnet werden. Diese sind in Tabelle 5.2 gelistet.

**Tabelle 5.2:** Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien einzelner Reaktionen aus dem Reaktionsnetz (Vgl. Abbildung 5.5).

| Reaktion     | Temperatur<br>150 °C | Temperatur<br>200 °C | Temperatur<br>250 °C | Aktivierungsenergie<br>EA / kJ mol <sup>-1</sup> | präexponent.<br>Faktor<br>k <sub>0</sub> | R <sup>2</sup> |
|--------------|----------------------|----------------------|----------------------|--|--|----------------|
| k(XY+FF)     | 6,9993E-05           | 9,0008E-04           | 7,50E-03             | 86   | 2,86E+06<br>L (mol h) <sup>-1</sup>      | 1,00           |
| k(XY-X)      | 7,6994E-08           | 1,7124E-06           | 2,20E-05             | 104  | 5,34E+05 h <sup>-1</sup>                 | 1,00           |
| k(FF-X)      | 7,7410E-09           | 1,6982E-07           | 1,33E-06             | 95   | 4,48E+03 h <sup>-1</sup>                 | 1,00           |
| k(X-LS)      | 1,1612E-05           | 1,3156E-04           | 5,96E-04             | 73   | 1,22E+04 h <sup>-1</sup>                 | 0,99           |
| k(XY-AS)     | 2,3007E-06           | 3,5065E-05           | 2,50E-04             | 86   | 1,13E+05 h <sup>-1</sup>                 | 1,00           |
| k(FF-AS)     | 2,5009E-07           | 2,1985E-06           | 1,28E-05             | 72   | 2,18E+02 h <sup>-1</sup>                 | 1,00           |
| k(AS-FA)     | 9,0151E-07           | 6,9468E-06           | 7,00E-05             | 80   | 5,47E+03 h <sup>-1</sup>                 | 0,99           |
| k(AS+LS)     | 2,9459E-08           | 1,1884E-05           | 3,00E-04             | 171  | 4,96E+13<br>L (mol h) <sup>-1</sup>      | 0,99           |
| k(FA-G)      | 8,5612E-08           | 7,6482E-05           | 4,50E-04             | 160  | 9,80E+12 h <sup>-1</sup>                 | 0,93           |
| k(AS-G)      | 1,1331E-08           | 1,8156E-07           | 4,05E-07             | 67   | 2,57E+00 h <sup>-1</sup>                 | 0,94           |
| k(XY-MS)     | 2,7980E-06           | 4,9951E-05           | 5,15E-04             | 96   | 1,98E+06 h <sup>-1</sup>                 | 1,00           |
| k(FF-MS)     | 9,9912E-09           | 2,7782E-07           | 2,91E-06             | 105  | 8,83E+04 h <sup>-1</sup>                 | 1,00           |
| k(MS-D)      | 1,2990E-05           | 2,5505E-04           | 2,73E-03             | 98   | 1,86E+07 h <sup>-1</sup>                 | 1,00           |
| k(XY-BS)     | 3,9005E-07           | 7,9770E-06           | 9,21E-05             | 101  | 1,01E+06 h <sup>-1</sup>                 | 1,00           |
| k(FF-BS)     | 1,2998E-08           | 2,3081E-07           | 2,35E-06             | 96   | 8,38E+03 h <sup>-1</sup>                 | 1,00           |
| k(XY-ES)     | 3,2010E-07           | 1,0001E-05           | 1,65E-04             | 115  | 4,91E+07 h <sup>-1</sup>                 | 1,00           |
| k(FF-ES)     | 6,9960E-09           | 1,6038E-07           | 1,50E-06             | 99   | 1,23E+04 h <sup>-1</sup>                 | 1,00           |
| k(XY-m-ET)   | 5,8473E-08           | 1,4359E-06           | 6,00E-06             | 86   | 2,97E+03 h <sup>-1</sup>                 | 0,98           |
| k(FF-mET)    | 1,9785E-14           | 2,1267E-13           | 2,00E-12             | 85   | 5,41E-04 h <sup>-1</sup>                 | 1,00           |
| k(FF+m-ET)   | 2,9236E-05           | 2,8642E-04           | 1,70E-03             | 75   | 5,10E+04<br>L (mol h) <sup>-1</sup>      | 1,00           |
| k(XY-Y)      | 2,1808E-08           | 8,6322E-07           | 1,60E-05             | 121  | 2,18E+07 h <sup>-1</sup>                 | 1,00           |
| k(FF-Y)      | 2,7611E-09           | 8,6943E-09           | 3,00E-08             | 44   | 6,48E-04 h <sup>-1</sup>                 | 0,99           |
| k(Y-PS)      | 3,8484E-07           | 9,0942E-06           | 8,42E-04             | 140  | 5,55E+10 h <sup>-1</sup>                 | 0,97           |
| k(XY-GS)     | 4,9997E-09           | 2,6867E-07           | 7,26E-06             | 134  | 1,69E+08 h <sup>-1</sup>                 | 1,00           |
| k(XY-FF)     | 1,9002E-05           | 2,9037E-04           | 2,00E-03             | 86   | 7,98E+05 h <sup>-1</sup>                 | 1,00           |
| k(FF-F)      | 3,1001E-06           | 2,9971E-05           | 1,88E-04             | 76   | 6,57E+03 h <sup>-1</sup>                 | 1,00           |
| <b>k(FF)</b> | <b>1,0E-04</b>       | <b>1,2E-03</b>       | <b>9,4E-03</b>       | <b>83</b>  | <b>1,86E+06 h<sup>-1</sup></b>           | <b>1,00</b>    |
| <b>k(XY)</b> | <b>9,2E-05</b>       | <b>1,2E-03</b>       | <b>1,0E-02</b>       | <b>86</b>  | <b>4,26E+06 h<sup>-1</sup></b>           | <b>1,00</b>    |

In der Literatur sind Referenzwerte für die Aktivierungsenergie der Umwandlung von Xylose zu finden. Für in den Quellen nicht angegebene Aktivierungsenergien wurden diese über Arrheniusauftragung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt. In diesem Zusammenhang sei auf die Tabellen 1 (Furfural) und 2 (Xylose) von Danon et al. verwiesen, die viele unterschiedliche Literaturergebnisse zusammengetragen haben. Die Werte dieser Tabellen können allerdings nur verwendet werden, wenn die Reaktionsbedingungen und Zusätze/Katalysatoren der Literaturstelle vergleichbar sind [Dan 2014]. Zur Orientierung ist der Bereich, in denen sich die zitierte Literatur für die Umwandlung von Furfural bewegt, als „[Dan 2014]“ aufgeführt.

**Tabelle 5.3:** Aktivierungsenergien für die Umwandlung von Xylose.

| nach         | EA / kJ mol <sup>-1</sup> | C <sub>0,Xylose</sub> | Anmerkungen                    |
|--------------|---------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| diese Arbeit | 86                        | 666 mM                |                                |
| [Moe 2013]   | 95                        | 56 mM                 | Verweilzeit nur wenige Stunden |

**Tabelle 5.4:** Aktivierungsenergien für die Umwandlung von Furfural.

| nach         | EA / kJ mol <sup>-1</sup> | C <sub>0,Xylose</sub> |
|--------------|---------------------------|-----------------------|
| diese Arbeit | 83                        | 666 mM                |
| [Jin 2007]   | 59                        | 34 mM                 |
| [Dan 2014]   | 59-135                    | diverse               |

Das Modell verknüpft Erkenntnisse aus der Literatur mit den gemessenen Werten und Beobachtungen - zusätzlich berücksichtigt es aber auch einzelne Zersetzungsreaktionen. Anhand der Literaturvergleiche zeigt sich, dass die Ergebnisse für die Aktivierungsenergien der Umwandlung von Xylose und Furfural im selben Bereich liegen. Mit weiteren Untersuchungen kann der Anteil des „fehlenden Kohlenstoffes“ verringert und damit die Aussagekraft weiter erhöht werden.

---

## **5.1.2 Feststoff**

---

Der folgende Abschnitt befasst sich mit dem Einfluss der Reaktionsparameter auf die Feststoffbildung und Zusammensetzung der Feststoffe aus der HTC von Xylose und Furfural. Zunächst wird über Ausbeute und elementarer Zusammensetzung die Kohlenstoffeffizienz ermittelt und im Anschluss auf die oberflächen- und oberflächennahen Funktionalitäten des Feststoffes eingegangen.

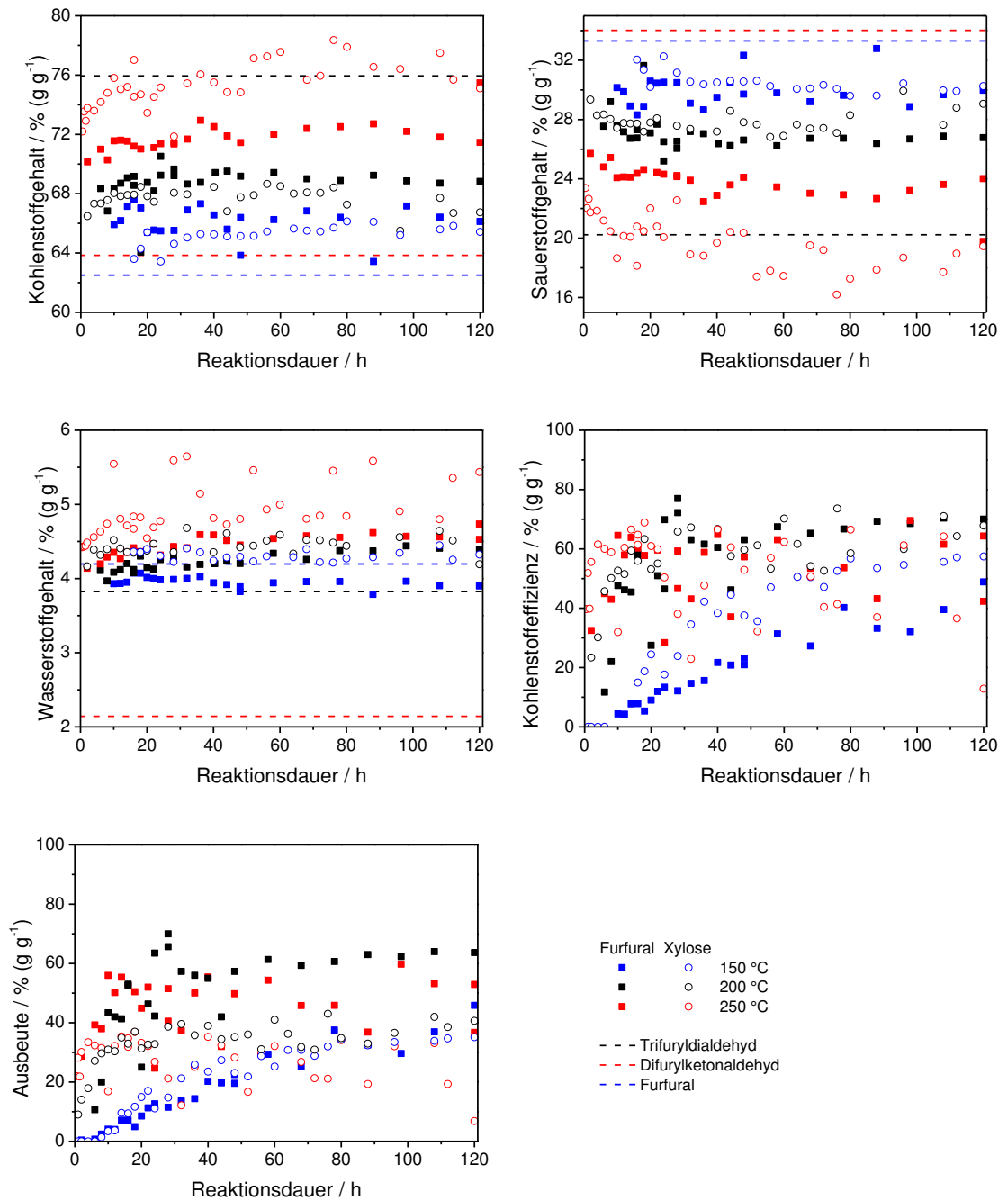
---

### **5.1.2.1 Ausbeute und Zusammensetzung**

---

In Abbildung 5.22 sind die Ergebnisse der Elementaranalyse dargestellt. Die Linien in den Graphen stellen bereits bekannte bzw. postulierte Feststoffe sowie das Edukt Furfural dar (Kapitel 3.1.4). Bei den Feststoffen/Verharzungsprodukten [Gan 1997] wurden die theoretischen Werte für die strukturelle Wiederholungseinheit im Bulk verwendet. Die elementare Zusammensetzung der Wiederholungseinheit des von Lamminpää et al. veröffentlichten Feststoffes entspricht der von reinem Furfural [Lam 2014].





**Abbildung 5.22:** Elementare Zusammensetzung von Furfural- und Xylose-Kohle, sowie die Kohlenstoffeffizienz bezogen auf den Feststoff der Reaktion. Zusätzlich sind die Bulkzusammensetzungen von Reaktionen aus der Literatur gezeigt (Linien; (Vgl. Kapitel 3.1.4)). Zusammensetzung Xylose: C = 40 % ( $\text{g g}^{-1}$ ), H = 6,7 % ( $\text{g g}^{-1}$ ), O = 53,3 % ( $\text{g g}^{-1}$ ).

In den Abbildungen wird deutlich, dass die elementare Zusammensetzung der Furfural-Kohle fast nur von der Temperatur und nicht wesentlich von der Reaktionsdauer abhängt. Der Effekt von [Hoe 2011] des Ausbeuteverlustes bei Temperaturerhöhung von 200 auf 250 °C und der Umwandlung von Xylose kann ebenfalls beobachtet werden. Der resultierende Kohlenstoffgehalt liegt über dem von Furfural bzw. dem Diels-Alderprodukt von Lamminpää et al. [Lam 2014] und dem Difurylketonaldehyd [Gan 1997] (Kapitel 3.1.4). Allerdings wird der Kohlenstoffgehalt des Trifuryldialdehydes [Gan 1997] nicht erreicht. Der Sauerstoffgehalt des Feststoffes ist über dem des Trifuryldialdehydes und unter dem von Furfural bzw. dem Difurylketonaldehyd. Der Wasserstoffgehalt des Feststoffes von 150 °C entspricht dem des Trifuryldialdehydes, während die anderen Feststoffe eher bei Furfural liegen. Über die Mittelwerte der Zusammensetzung der gemessenen Feststoffe bei einzelnen Temperaturen lassen sich für diese mittels Excel-Solver® Summenformeln bestimmen. Diese sind in Tabelle 5.5 dargestellt. Hierdurch zeigt sich, dass der vorliegende Feststoff keines der bekannten Produkte ist. Denkbar ist, dass es sich um eine Mischung dieser Strukturen handelt und auch der Einbau von Abbauprodukten in den Feststoff kann nicht ausgeschlossen werden. Baccile et al. haben gezeigt, dass im Feststoff aus der Glucoseumwandlung freie Lävulinsäure im Materialkern vorliegt, aber auch in das Kohlenstoffgerüst eingebaut wird [Bac 2009].

**Tabelle 5.5:** Vergleich errechneter Summenformeln der erhaltenen Furfural-Feststoffe mit den Bulksummenformeln literaturbekannter Referenzen.

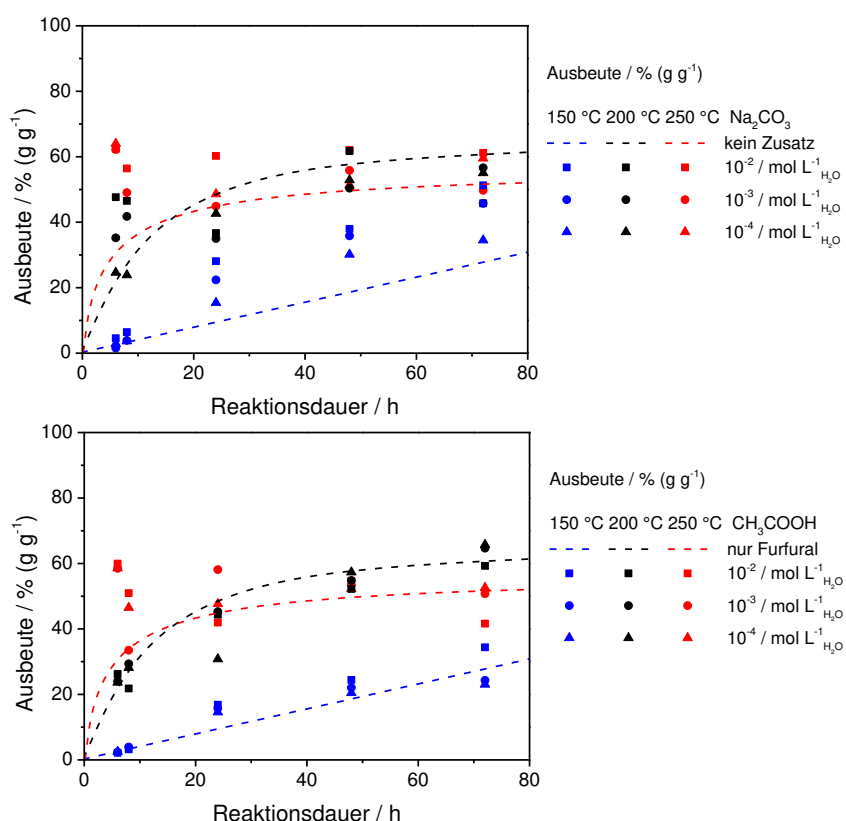
| Feststoff/<br>Referenz | 150 °C<br>Probe  | 200 °C<br>Probe  | 250 °C<br>Probe  | Furfural | Diels-Alder-<br>Produkt<br>[Lam 2014] | Difuryl-<br>ketonaldehyd<br>[Gan 1997] | Trifuryl-<br>dialdehyd<br>[Gan 1997] |
|------------------------|------------------|------------------|------------------|----------|---------------------------------------|--|--------------------------------------|
| C                      | 2,9 <sub>n</sub> | 3,4 <sub>n</sub> | 4,1 <sub>n</sub> | 5        | 5 <sub>n</sub>                        | 5 <sub>n</sub>                         | 5 <sub>n</sub>                       |
| H                      | 2,1 <sub>n</sub> | 2,5 <sub>n</sub> | 3 <sub>n</sub>   | 2        | 2 <sub>n</sub>                        | 2 <sub>n</sub>                         | 3 <sub>n</sub>                       |
| O                      | 1 <sub>n</sub>   | 1 <sub>n</sub>   | 1 <sub>n</sub>   | 4        | 4 <sub>n</sub>                        | 2 <sub>n</sub>                         | 1 <sub>n</sub>                       |

Bei der Umwandlung von Xylose steigt der Kohlenstoffgehalt unter Reaktionsbedingungen weiter an, sodass im Gegensatz zur Furfural-Kohle nicht direkt ein fertiger Feststoff gebildet wird. Im Bezug auf die Zusammensetzungen des Feststoffes gibt es sehr große Gemeinsamkeiten zwischen Furfural und Xylose bei Temperaturen von 150 und 200 °C. Der Feststoff bei 250 °C aus Xylose erreicht einen gering höheren Kohlenstoffgehalt zur Furfural-Kohle. Im C- und O-Gehalt ähnelt dieser sehr stark dem Trifuryldialdehyd-Bulkmaterial, es enthält sogar noch weniger Sauerstoff und dafür etwas mehr Wasserstoff. Zu berücksichtigen ist aber auch, dass reine Xylose einen wesentlich höheren O- und H-Gehalt als Furfural hat. Generell kann aufgrund der Messungen gesagt werden, dass bei Temperaturen von

150 - 200 °C die Feststoffbildung zum Großteil über die Zwischenstufe Furfural verläuft. Bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C ist die Umsetzung von Xylose zu Furfural und ebenfalls der Furfural-Abbau (Vgl. Kapitel 5.1.1.3) sehr schnell. Allerdings sind hierbei Reaktionen, die zu einer höheren Defunktionalisierung der Kohle führen, bevorzugt.

Bei Betrachtung der Ausbeuten fällt auf, dass diese bei 150 °C von Xylose etwas höher ist als die von Furfural. Allerdings enthält Xylose viel mehr chemisch gebundenes Wasser, wodurch die Ausbeuten bei höheren Temperaturen mit steigender Defunktionalisierung der Xylose deutlich geringer werden als bei Furfural. Dennoch bleibt bei Xylose ein vergleichbarer Anteil an Kohlenstoff im Feststoff wie bei der HTC von Furfural.

Die Umsetzung von Furfural wurde auch in saurem und basischem Milieu untersucht. Hierbei wurden der Reaktionslösung  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> Natriumcarbonat bzw. Essigsäure hinzugegeben. Dabei konnte kein Einfluss auf die Zusammensetzung der Feststoffe festgestellt werden. Die Zugabe von Natriumcarbonat beschleunigte jedoch konzentrationsabhängig die Feststoffbildungsreaktion ohne dabei die absolute Ausbeute zu erhöhen.



**Abbildung 5.23:** Ausbeuteverlauf bei der HTC von Furfural unter Zugabe von Natriumcarbonat und Essigsäure.

---

Da sich die Zusammensetzung des Feststoffes nur über die Temperatur ändert, hat die Ausbeute, die sich signifikant über die Reaktionszeit ändert, einen deutlichen Einfluss auf die Kohlenstoffeffizienz. Die optimale Kohlenstoffeffizienz ist daher für 200 °C bei 30 h erreicht. Eine Temperaturerhöhung auf 250 °C verkürzt die Zeit auf ca. 20 h bei einer um ca. 10 % geringeren Effizienz. Durch Zugabe von Natriumcarbonat kann ein Optimum bei ca. 6 h Reaktionsdauer und 250 °C Reaktionstemperatur mit einer Kohlenstoffeffizienz von ca. 75 % erreicht werden.

---

#### **5.1.2.2 Feststoff der Furfural-Umsetzung – DRIFTS**

---

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit den oberflächennahen Funktionalitäten auf der erhaltenen Furfural-Kohle. Hierzu wird über eine Kopplung von temperaturprogrammierter Desorption mit Massenspektrometrie die Desorptionsprodukte bestimmt und die Änderungen der Funktionalitäten auf der Oberfläche mittels DRIFT-Spektroskopie untersucht. Diese Ergebnisse können mit der Literatur verglichen werden [Fan 1993, Fig 1999, Miu 2001]. Die Bandenzuordnung wird auf die aus der Reaktion erhaltenen Proben angewandt. Mittels Transformation nach Kubelka-Munk können die Flächenänderungen der DRIFTS-Banden in linearen Zusammenhang mit der Konzentration der jeweiligen Funktionalität auf der Oberfläche gebracht werden. Dies ermöglicht Aussagen über die Konzentrationsänderung der Funktionalitäten über die Reaktionsparameter.

---

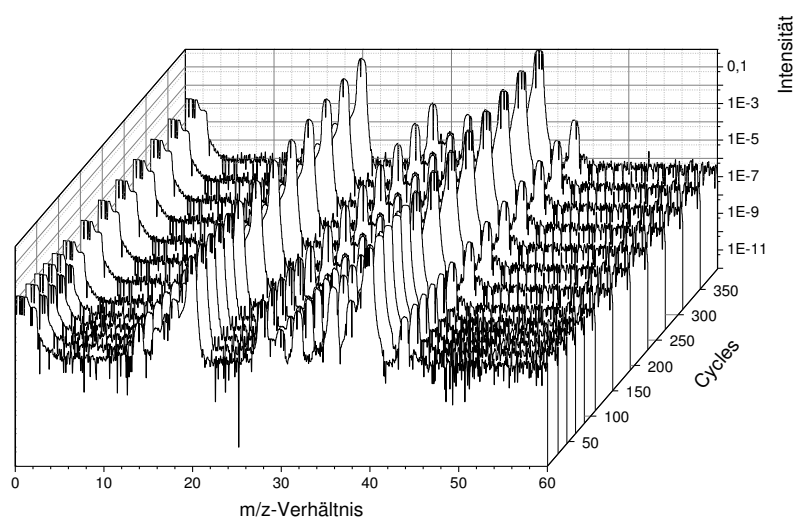
#### **Bandenzuordnung Furfural-Kohle**

---

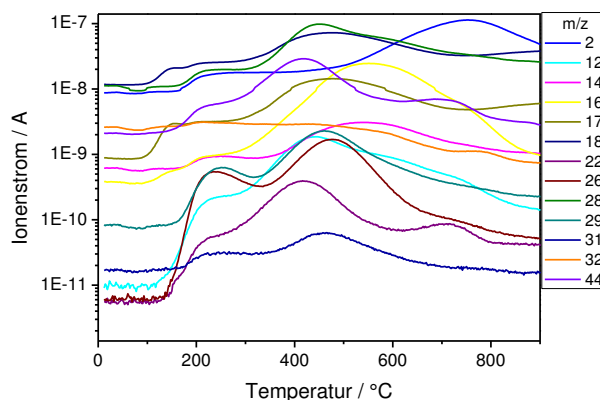
Die Bandenzuordnung ermöglicht es, einzelnen Funktionalitäten die Banden im DRIFT-Spektrum zuzuordnen. In einem ersten Arbeitsschritt wird die Probe bei konstanter Heizrate in der thermogravimetrischen Analyse unter Inertgas erhitzt und die Desorptionsprodukte mit einem Massenspektrometer gemessen. Aus der Korrelation von Desorptionsprodukt und Temperatur können mit der Literatur die abgespaltenen Funktionalitäten ermittelt werden (Tabelle 5.6). Im ersten Schritt werden über einen Analog Scan alle m/z-Verhältnisse von 1 bis 200 aufgezeichnet und die sich ändernden m/z-Verhältnisse bestimmt (Abbildung 5.24). In der nächsten Messung wurden ausschließlich diese m/z-Verhältnisse betrachtet und damit eine höhere Auflösung erreicht. Aus den Änderungen der Ionenströme des Massenspektrometers können nun die Temperaturen erhalten werden, mit denen der Feststoff nach der HTC behandelt (Abbildung 5.25 und Abbildung 5.26) und danach mit DRIFTS vermessen wird.

**Tabelle 5.6:** Desorptionsprodukte bzw. Fragmente und daraus resultierende m/z-Verhältnisse [Bae 2013].

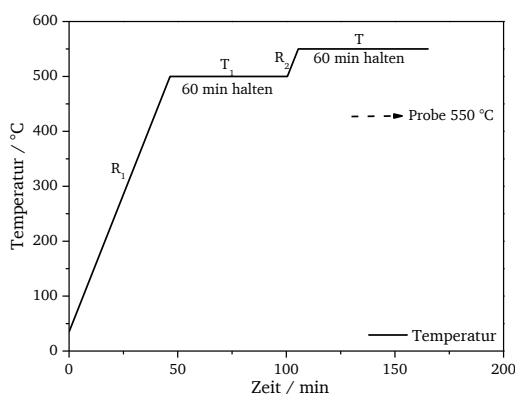
| Komponente                                 | m/z |    |    |    |    |    |
|--|-----|----|----|----|----|----|
| CO <sub>2</sub>                            | 44  | 28 | 16 |    |    |    |
| CO   | 28  | 16 | 12 |    |    |    |
| H <sub>2</sub>                             | 2   |    |    |    |    |    |
| Ar   | 40  | 39 | 38 | 36 |    |    |
| H <sub>2</sub> O                           | 18  | 17 |    |    |    |    |
| O <sub>2</sub>                             | 32  |    |    |    |    |    |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup> | 44  |    |    |    |    |    |
| C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 39  |    |    |    |    |    |
| N <sub>2</sub>                             | 28  |    |    |    |    |    |
| CH <sub>3</sub> OH                         | 32  | 31 | 30 | 29 | 28 | 15 |
| C(O)-H <sup>+</sup>                        | 29  |    |    |    |    |    |
| O-CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>             | 31  |    |    |    |    |    |



**Abbildung 5.24:** Analog Scan der Furfural-Probe (nach HTC bei 200 °C für 24 h) [Sch 2015].

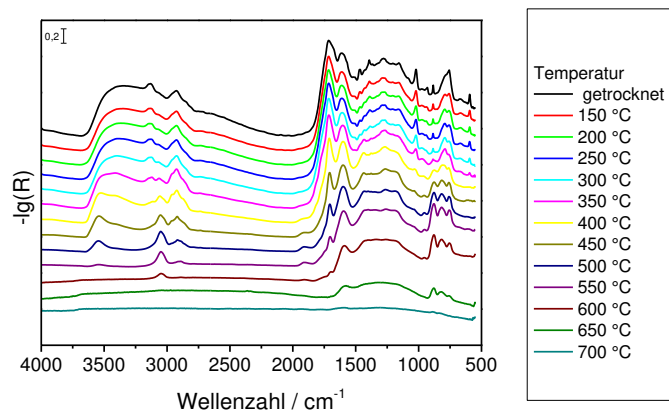


**Abbildung 5.25:** Auftragung der resultierenden Ionenströme aus der TPD von Furfural-Kohle bei  $10 \text{ K min}^{-1}$ ,  $100 \text{ ml min}^{-1}$  Argon und  $50 \text{ mg}$  Probeneinwaage gegen die Temperatur [Sch 2015].

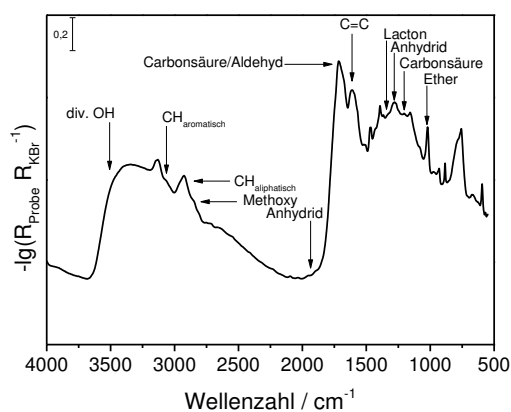


**Abbildung 5.26:** Durchführung der Temperaturbehandlung am Beispiel der Furfural-Probe (nach HTC bei  $200 \text{ °C}$  für  $24 \text{ h}$ ) bei  $550 \text{ °C}$  [Bae 2013].

Die Temperaturstufe  $T_1$  dient der vollständigen Desorption der funktionellen Gruppen, die bei dieser bzw. Temperaturen darunter desorbieren. Durch deren vollständige Desorption beeinträchtigt deren Zersetzung nicht die Desorptionen bei Temperaturstufe  $T_2$ . Der Feststoff wird nach der TPD mittels DRIFTS vermessen. Durch die Änderung der Bandenintensitäten im DRIFT-Spektrum relativ zur Behandlungstemperatur kann die Bande einer funktionellen Gruppe zugeordnet werden (Abbildung 5.27). Die Ergebnisse der Bandenzuordnung sind in Abbildung 5.28 und Tabelle 5.7 dargestellt.



**Abbildung 5.27:** DRIFT-Spektren der Furfural-Kohle nach der Temperaturbehandlung in der TG bei der jeweiligen Temperatur [Sch 2015].



**Abbildung 5.28:** Ergebnisse der Bandenzuordnung für Furfural-Kohle [Sch 2015].

**Tabelle 5.7:** Bandenzuordnung für den Feststoff aus der Umsetzung von Furfural [Sch 2015].

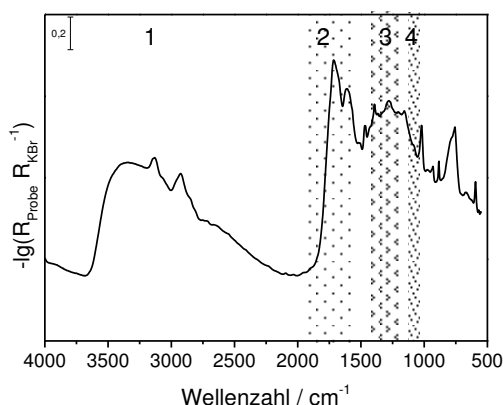
| funktionelle Gruppe                    | Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$ |
|--|-------------------------------|
| freie OH-Gruppen                       | 3640                          |
| OH- $\pi$ Wasserstoffbrückenbindungen  | 3526                          |
| selbstassoziierte n-mere ( $n > 3$ )   | 3411                          |
| OH-Ether O Wasserstoffbrückenbindungen | 3268                          |
| stark gebundene cyclische OH-Tetramere | 3138                          |
| aromatische Wasserstoffe               | 3046                          |
| aliphatische Wasserstoffe              | 2922, 3005                    |
| Methoxy-Gruppen                        | 2849                          |
| Aldehyde                               | 2738, 1715                    |
| cycl. Anhydride                        | 1910                          |
| Anhydride                              | 1808, 1768                    |
| Lactone                                | 1672                          |
| Carbonsäuren                           | 1715, 1206                    |
| C=C aromatisch                         | 1619                          |

---

## Anwendung der Bandenzuordnung von Furfural-Kohle

---

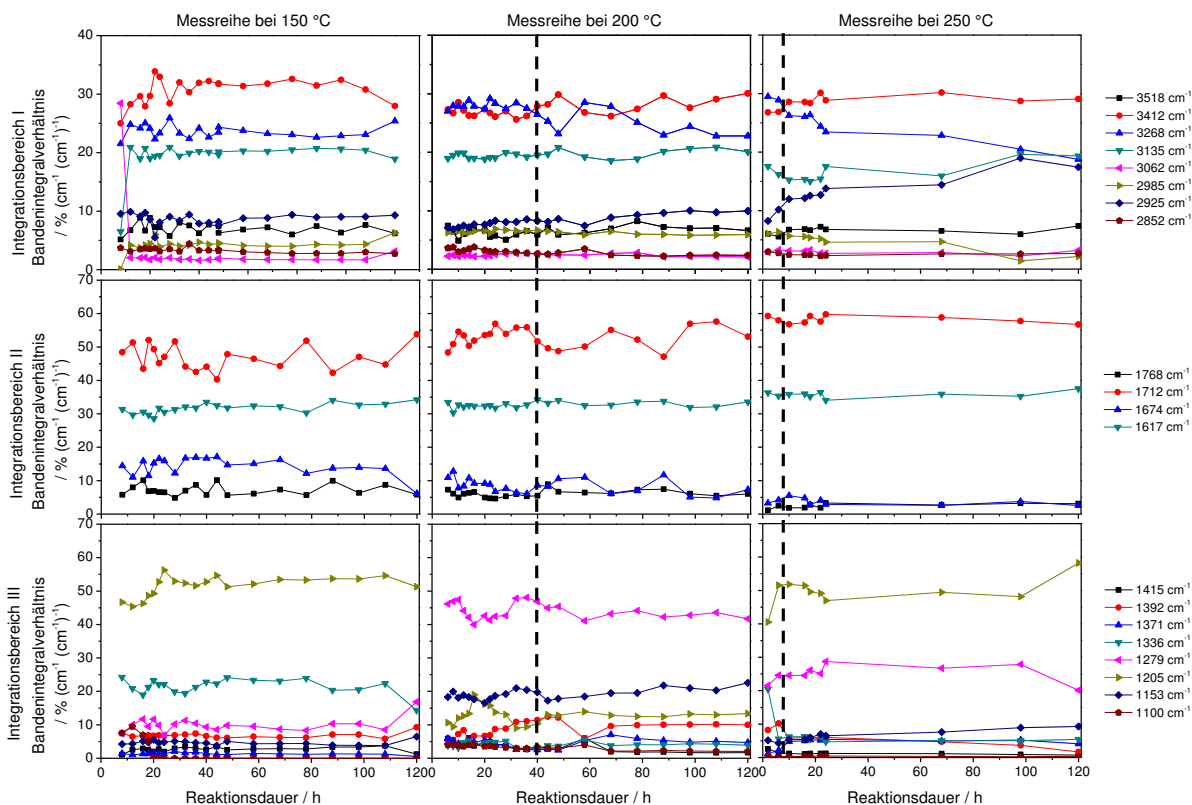
Die Bandenzuordnung aus Kapitel 0 wird im Folgenden auf die Feststoffproben angewandt, die bei unterschiedlichen Reaktionsparametern erhalten wurden. Die DRIFT-Spektren werden nach Kubelka-Munk transformiert, in Integrationsbereiche (Abbildung 5.29) unterteilt, integriert und die Integrale gegen die Verweilzeit aufgetragen.



**Abbildung 5.29:** Schematische Darstellung der Integrationsbereiche 1-4 an einem DRIFT-Spektrum.

Dabei zeigt sich, dass immer alle Integrale ab- oder zunehmen. Dies lässt sich auf die Morphologie der Proben zurückführen, da diese eine unterschiedliche Reflektivität aufweisen. Versuche, dies mit einem Standard, zum Beispiel durch Zugabe von NaSCN oder KSCN oder mittels Verdünnung mit KBr zu umgehen, waren nicht erfolgreich. Auch die Normierung auf die Intensität der C=C-Schwingungsbande bei  $1619\text{ cm}^{-1}$  führte zu keinem verwertbaren Ergebnis [Sch 2015]. Daher wurden alle Integrationsbereiche auf ein Gesamtintegral von 1 normiert und es kann die relative Zusammensetzung der Probenoberflächenfunktionalitäten bestimmt und über die Reaktionsparameter verglichen werden. Die Ergebnisse dieser Normierung und Integration sind in Abbildung 5.30 dargestellt. Die gestrichelte Senkrechte stellt dabei den Zeitpunkt dar, an dem in der flüssigen Phase kein Furfural mehr vorhanden ist [Sch 2015].





**Abbildung 5.30:** Auftragung der Bandenintegrale der verschiedenen Integrationsbereiche nach der Verweilzeit bei unterschiedlichen Temperaturen [Sch 2015].

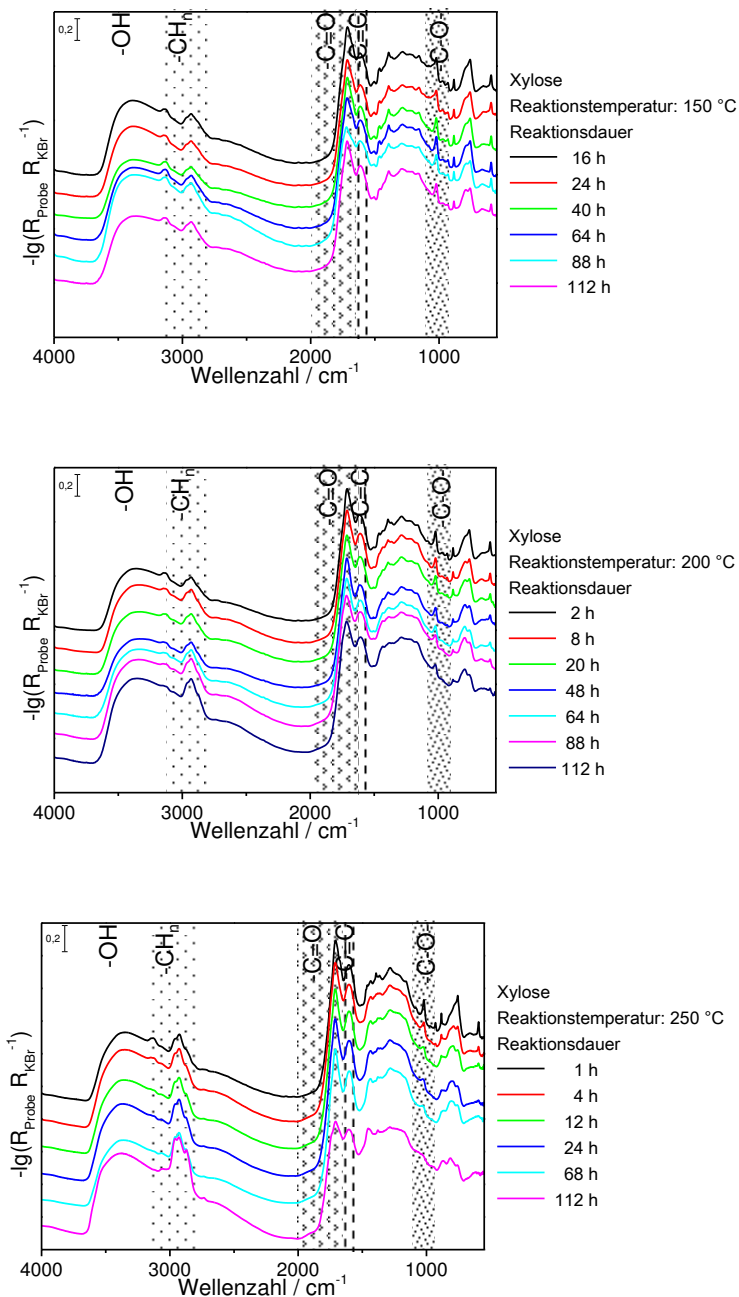
In Abbildung 5.30 ist zu erkennen, dass die Zusammensetzung der Oberfläche unabhängig von der Reaktionsdauer und der Reaktionstemperatur ist. Einzelne Schwankungen in den Bandenintegralen lassen sich durch deren nahe Lage beieinander und den daraus resultierenden Konvolutionen erklären. Diese Ergebnisse zeigen, dass die fertige Oberfläche des Furfuralfeststoffes direkt gebildet wird und im Reaktionsverlauf nicht weiter funktionalisiert bzw. defunktionalisiert. Durch den Vergleich mit der elementaren Zusammensetzung des Feststoffes kann daraus sogar gefolgert werden, dass direkt die fertige Kohle - auch im Bulk - gebildet wird und die Feststoffbildung gegebenenfalls über eine Art Polymerisation oder Polykondensation der vorliegenden Komponenten geschieht.

---

### 5.1.2.3 Feststoff der Xylose-Umsetzung – DRIFTS

---

Für die Modellkomponente Xylose wurden ebenfalls die DRIFT-Spektren aufgenommen und es ergibt sich ein anderer Trend. Schon beim Einfluss der elementaren Zusammensetzung auf den Feststoff wird ein steigender Kohlenstoffgehalt über Temperatur und Zeit beobachtet, wohingegen bei Furfural lediglich die Temperatur einen signifikanten Einfluss hat. Dies wird auch in den DRIFT-Spektren deutlich, da diese Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes durch eine Defunktionalisierung, also die Abspaltung von sauerstoffhaltigen Stoffen, wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  aber auch von Oxygenaten erreicht werden kann. In Abbildung 5.31 wird deutlich, dass eine hydrothermale Behandlung bei einer Temperatur von  $150\text{ }^\circ\text{C}$  keinen Einfluss auf die Oberfläche hat, was sich jedoch bei höheren Reaktionstemperaturen ändert. Bei der höheren Temperatur sind die Abnahme der Hydroxyl-, Ester- und Carbonylfunktionen zugunsten der steigenden aromatischen CH-Schwingungen zu sehen.



**Abbildung 5.31:** DRIFT-Spektren für die HTC von Xylose bei 150, 200 und 250 °C Reaktionstemperatur.

Damit wird deutlich, dass der Reaktionsfortschritt durch DRIFTS am erhaltenen Feststoff beobachtet werden kann. Generell sind in situ-Messungen in der HTC sehr schwer. Zum einen wird der Reaktorrand und damit etwaige Sichtfenster oder eingebaute Sonden mit einem braun-schwarzen Belag überzogen, der die Messung stört, zum anderen ist die kontinuierliche

---

Probenname z.B. für Analysen nicht zuverlässig möglich, da die Kapillaren durch die organischen Verbindungen sehr schnell verschmutzen oder gar verstopfen und sich nur sehr schwer reinigen lassen. Daher ist eine in situ-Beobachtung sehr aufwändig und lässt sich im Labormaßstab durch eine einfache und kostengünstigere Erhöhung der Autoklavenzahl und Kapazitäten mit diskontinuierlichem Betrieb wesentlich leichter gestalten. Die hieraus erhaltenen Modelle können später prädiktiv für kontinuierliche Verfahren genutzt und angepasst werden.

---

### 5.1.3 Zusammenfassung

---

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Aussagen dieser Arbeit kurz stichpunktartig zusammengefasst. Es wurde ein Reaktionsnetz mit den kinetischen Parametern für die Umsetzung von Xylose und Furfural während der HTC vorgestellt. Mit diesem können die erhaltenen Ergebnisse sehr gut abgebildet werden. Ebenso wurde auf die elementare Zusammensetzung der Feststoffe sowie die Oberflächenfunktionen und auf den Einfluss der Reaktionsparameter eingegangen. Mit diesem kinetischen Ansatz kann nun gezielt die HTC dieser Substanzen angegangen werden, entweder mit dem Ziel diese möglichst schnell umzusetzen oder zu erhalten:

- Reaktionsnetz mit kinetischen Parametern zur Umsetzung von Furfural und Xylose
- Furfural-Konzentration in der Reaktionslösung ist bei Umsetzung von Xylose bei 200 °C und 76 min mit 0,17 mol L<sup>-1</sup> nach Modell am höchsten
- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> beschleunigt die Bildung der Furfural-Kohle
- Elementarzusammensetzung der Furfural-Kohle ist nur temperaturabhängig
- Elementarzusammensetzung der Xylose-Kohle ist temperatur- und zeitabhängig
- DRIFT-Bandenzuordnung für Furfural-Kohle
- Verteilung der Oberflächenfunktionen bei Furfural ist weder zeit- noch temperaturabhängig
- Defunktionalisierung der Oberfläche bei Xylose über die Zeit und Temperatur

Der Fokus der HTC liegt allerdings in der Umwandlung in Feststoff und dessen Nutzung, wobei die Feststoffbildungsmechanismen sicherlich mit der Umsetzung von Furfural mit Phenol im Überschuss und anschließender Analyse näher beleuchtet werden können [Lin 2004]. Das Wissen über genaue Reaktionsmechanismen kann dabei helfen zu verstehen wie z.B. Medikamente oder Hormone bzw. deren Abbaurückstände aus Klärschlamm restlos zu unproblematischen Substanzen umgesetzt werden können. Daher sollten sich weitere Untersuchungen der Zusammensetzung und Änderungen in der Flüssigphase sowie der ablaufenden Reaktionsmechanismen widmen.

---

## **5.2 HTC von Buchenholz**

---

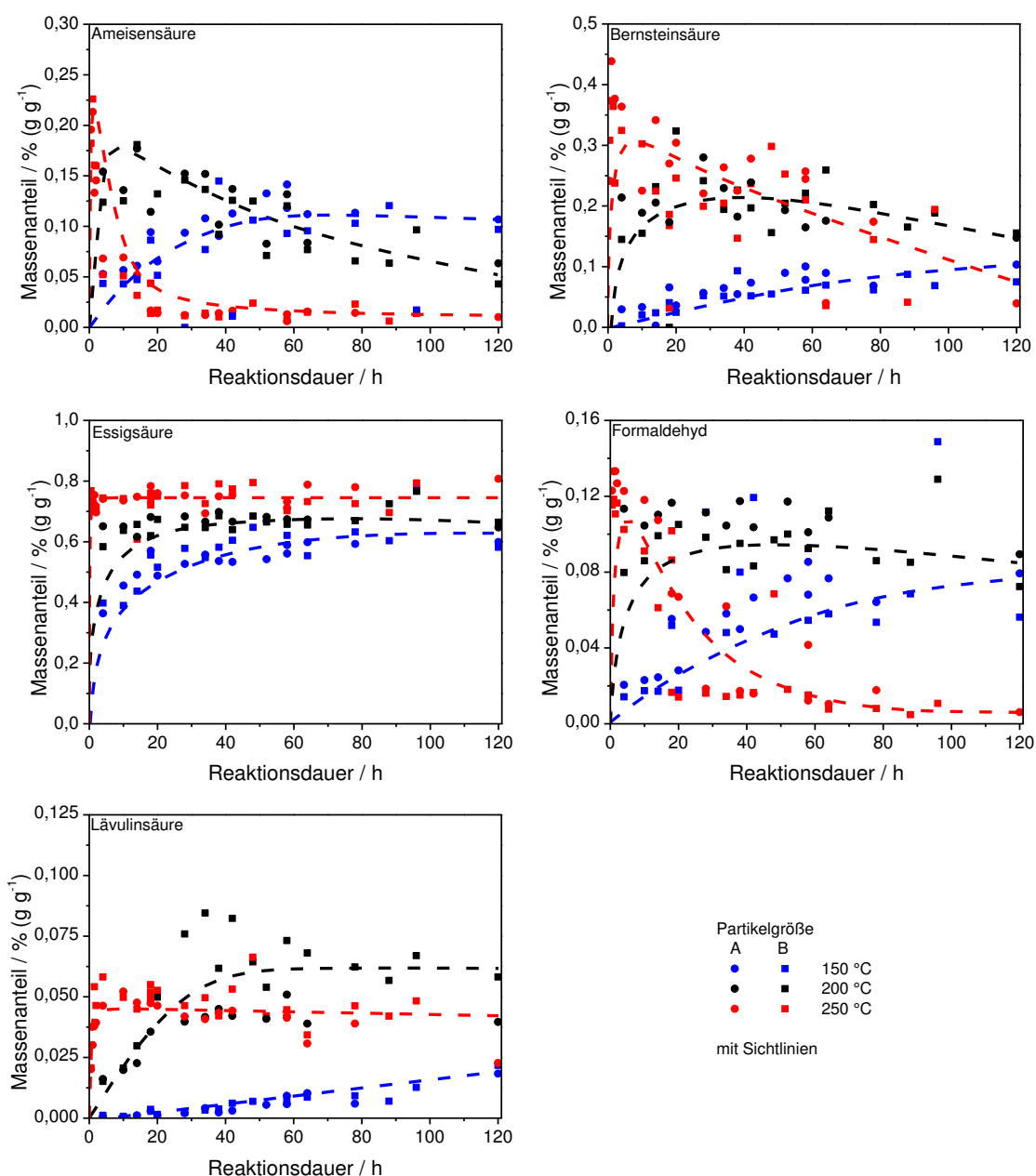
In diesem Kapitel wird auf die Ergebnisse der HTC der realen Biomasse Buchenholz eingegangen. Ebenfalls werden durch lineare Gewichtung der Biomassebestandteile die Erkenntnisse des Separationsansatzes direkt mit der Biomasse verglichen.

---

### **5.2.1 Flüssige Phase**

---

Als gelöste Produkte des Buchenholzes lag der Schwerpunkt auf den Produkten die bereits aus der Umsetzung von Xylose bekannt waren. Im Folgenden sind die Massenanteil-/Zeit-Verläufe der einzelnen Produkte dargestellt. Hierbei sind nur die Messdaten der kleinsten und größten untersuchten Partikelgröße gezeigt, da die Partikelgröße keinen messbaren Einfluss auf die Ergebnisse hat (A: B5/10 und B: B20/160 nach Goldspan smoke ®, Hauptkornbereiche: A: 0,4-1 mm bzw. B: 3-10 mm).



**Abbildung 5.32:** Massenanteile der gemessenen gelösten Produkte in der wässrigen Phase bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionsdauern.

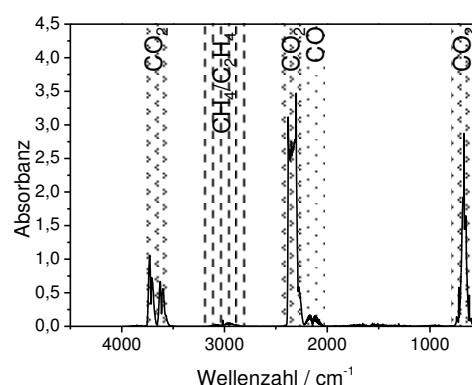
Ein Reaktionsnetz kann anhand dieser Komponenten noch nicht erstellt werden, da es wesentlich mehr Verbindungen in der flüssigen Phase gibt als eindeutig identifiziert und quantifiziert werden konnten. Die Verläufe der Massenanteile gegen die Reaktionsdauer bei den entsprechenden Temperaturen sind aber wie erwartet. Bei 150 °C ist die Reaktion nach 120 h noch nicht beendet und Ameisensäure, Bernsteinsäure und Formaldehyd werden bei höheren Temperaturen abgebaut bzw. weiter umgewandelt, während die anderen stabil sind und z.B. die Bildung von Lävulinsäure bei höheren Temperaturen wieder abnimmt.

---

### 5.2.2 Gasphase

---

In dieser Arbeit wurden die Bestandteile der Gasphase mittels IR bestimmt. Beispielhaft ist eine Messung in Abbildung 5.33 gezeigt. Bei Hoekman et al. werden bei der Umsetzung einer Mischung aus von Jeffrey-Kiefer und Grau-Tanne ca. 5-12 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) der TS-Masse in der Gasphase, meist in Form von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ , gemessen. Generell sind die gasförmigen Hauptprodukte  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ , wobei auch geringe Mengen  $\text{H}_2$  und  $\text{CH}_4$  entstehen können [Hoe 2011].



**Abbildung 5.33:** Bestandteile der Gasphase nach der HTC von Buchenholz (200 °C, 113 h).

---

### 5.2.3 Feststoff

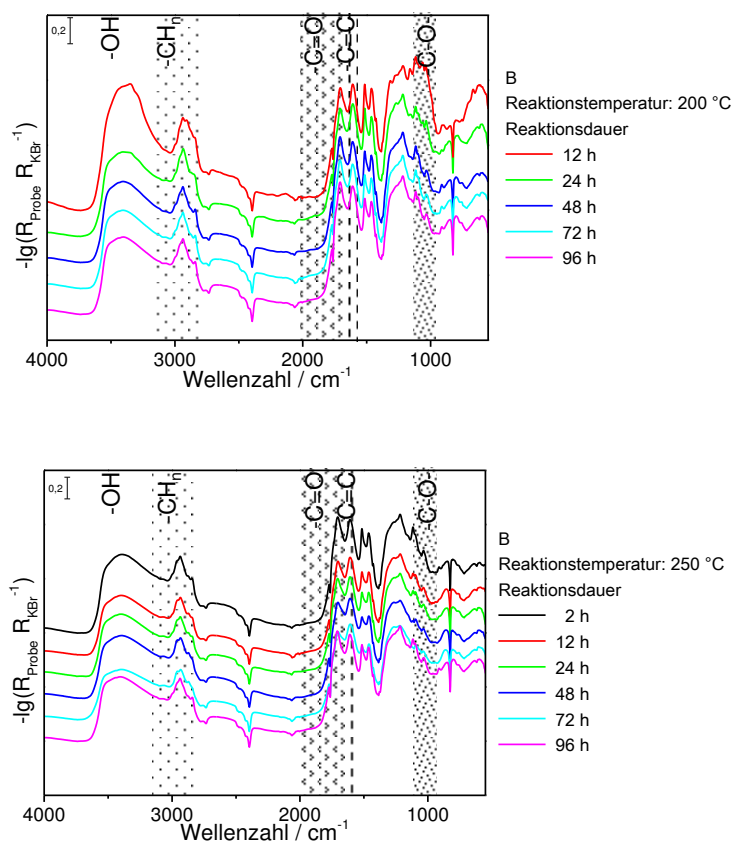
---

Der Fokus der HTC liegt auf der erhaltenen Kohle als Wertprodukt. Zunächst wird auf die funktionellen Gruppen der Kohle (DRIFTS) eingegangen bevor auf die Ergebnisse zu Brennwert und dem Vergleich aus theoretischem Ergebnis des Separationsansatzes sowie den Messungen eingegangen wird. In diesem Kapitel werden nur Ergebnisse aus der Partikelgröße B (B20/160 nach Goldspan smoke ®, Hauptkornbereich 3-10 mm) gezeigt, da beim Feststoff die Partikelgröße keinen signifikanten Einfluss hat [Rie 2016].



### 5.2.3.1 DRIFT-Spektroskopie

Die funktionellen Gruppen der erhaltenen Biokohle aus Buchenholz geben Aufschluss über den Reaktionsfortschritt. Es wird in Abbildung 5.34 deutlich, dass die Defunktionalisierung bei 200 °C langsam (<48 h) verläuft. Die Erhöhung des Kohlenstoffanteiles ist durch den Rückgang der OH-Banden respektive der –C-O- Schwingungen und der damit verbundenen deutlicheren Ausprägung der aromatischen C-H Schwingungen erkennbar. Die Bildung der fertigen Kohle ist bei 250 °C in unter 12 h erfolgt.



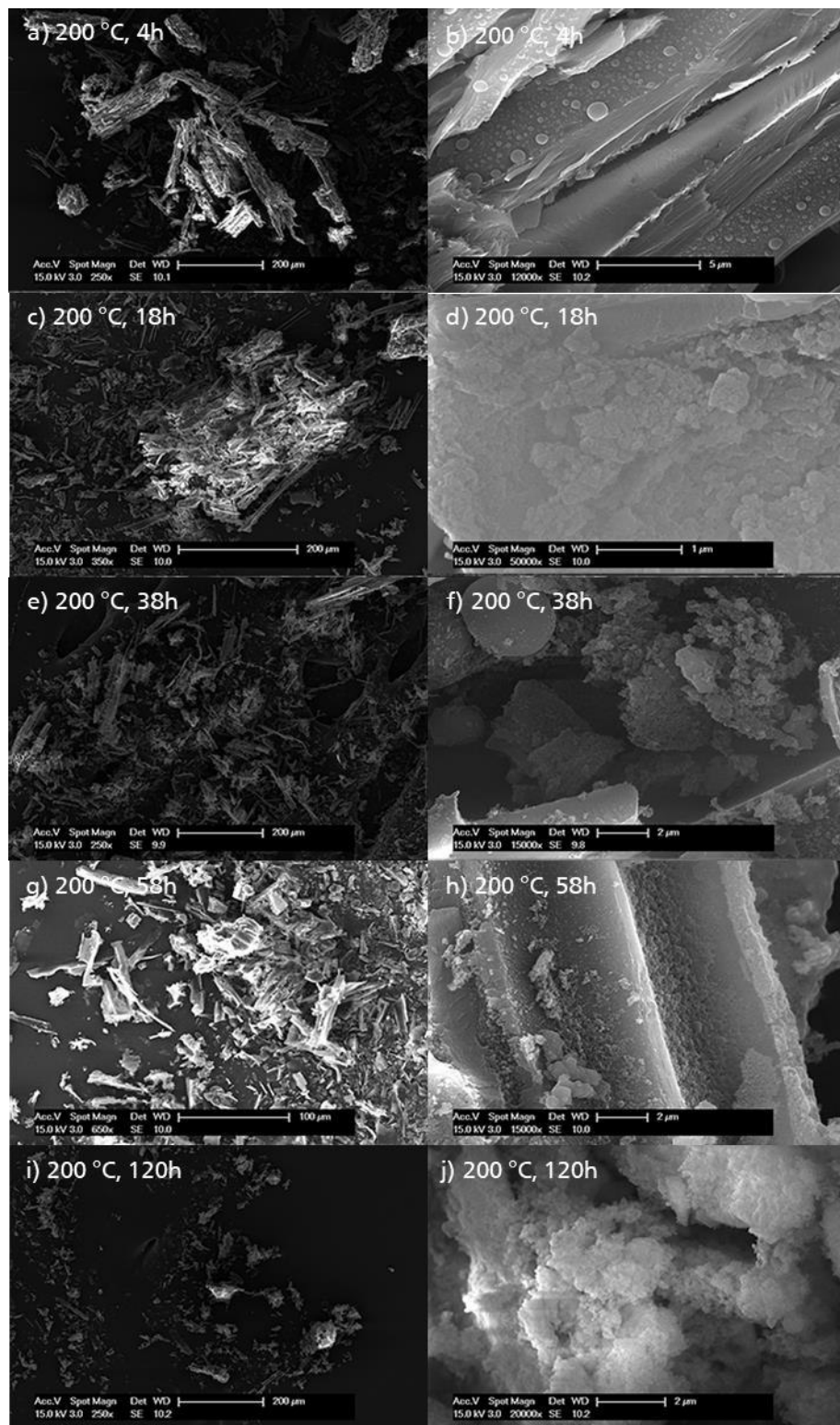
**Abbildung 5.34:** DIRFT-Spektren der umgesetzten Buchenholzspäne B bei 200 °C (oben) und 250 °C (unten).

---

### 5.2.3.2 Morphologie der Kohle

---

Teile der hergestellten Kohlen aus der Hydrothermalen Carbonisierung von Buchenholz (Größe B, Reaktion bei 200 °C) werden mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. In der Abbildung 5.35 zeigt sich, dass die Fasern mit der Verweilzeit abgebaut werden bis deren Struktur nicht mehr zu erkennen ist. Ebenso sind sphärische Partikel erkennbar, die mit der Verweilzeit weiter wachsen. Dies wird in der Literatur mit dem Herauslösen der (Modell-)Substanzen Hemicellulose, Cellulose und Lignin aus der Biomasse erklärt [Vog 2016].

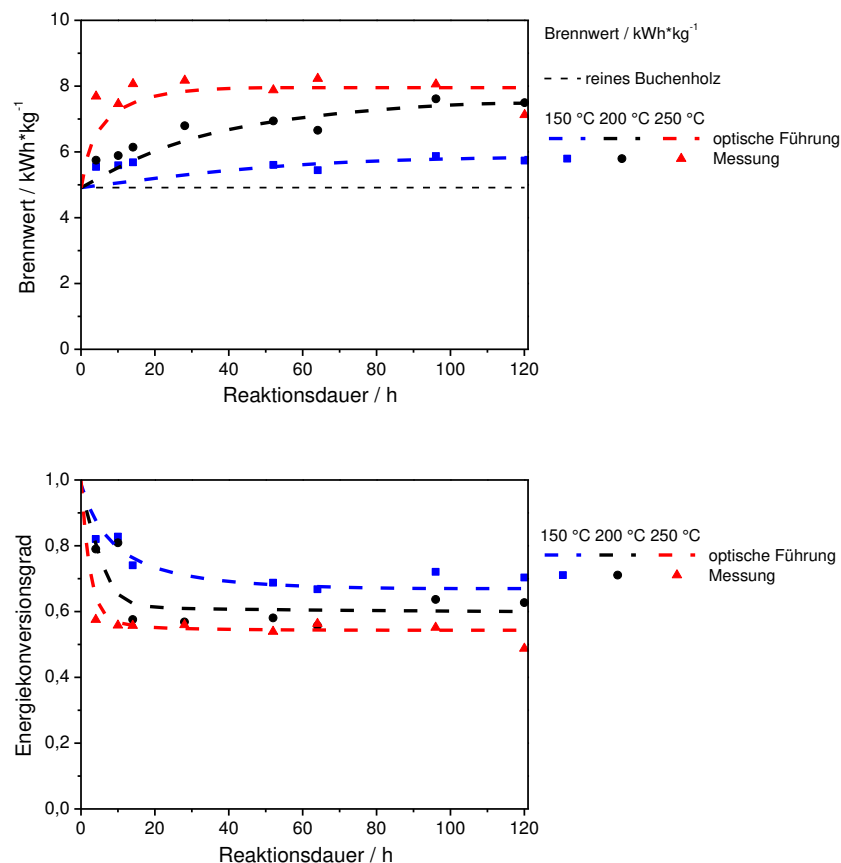


**Abbildung 5.35:** REM-Aufnahme des Feststoffes nach der Hydrothermalen Umsetzung bei 200 °C und verschiedenen Verweilzeiten.

### 5.2.3.3 Brennwert

Um Bio-Kohle im Konzept der dezentralen Biomasseumwandlung und zentralen Nutzung zur thermischen Energiegewinnung sowie gleichzeitig als hochkonzentrierte nachwachsende CO<sub>2</sub>-Quelle zu verwenden, ist eine Betrachtung des Brennwertes und der Umwandlungseffizienz von Nöten. Zur eigentlichen Anlagenfahrweise zählen natürlich auch die Parameter Auslastung und Entfernung zur Biokohlenverwertungsstelle, die hier nicht betrachtet werden können. Mit den Brennwerten der Bio-Kohle aus Buchenholz, wie sie in Abbildung 5.36 dargestellt sind, kann aber auf diese Faktoren gezielt eingegangen werden. Der aufgetragene Energiekonversionsgrad wird dabei durch Gleichung 5.17 berechnet und gibt an, wieviel Energie aus dem Buchenholz nach der Umsetzung noch in der Kohle verbleibt.

$$\text{Energiekonversionsgrad} = \frac{\text{Energiegehalt der Kohle} \cdot \text{Auswaage}_{\text{Fest}}}{\text{Energiegehalt der Buchenholzspäne} \cdot \text{Einwaage}_{\text{Fest}}} \quad 5.17$$



**Abbildung 5.36:** Auftragung des Brennwertes gegen die Reaktionsdauer bei unterschiedlichen Temperaturen. Die obere Hälfte zeigt die Energiedichte der erhaltenen Kohle, während die untere Abbildung die über die Kohle erhaltene Gesamtenergie des umgesetzten Buchenholzes zum eingesetzten Rohstoff darstellt.

Durch die HTC wird der Brennwert des Feststoffes erhöht. Ein Teil der Gesamtenergie wird während der Reaktion frei oder verbleibt in Form von kleineren Substanzen noch in der flüssigen Phase. Als generelle Empfehlung ist eine Reaktionsdauer von 24 h bei 200 °C nicht zu unterschreiten, da die Reaktion ansonsten nicht das gewünschte Produkt in angemessener Zeit liefert.

In der Literatur sind für eine Dauer von 0,5 h die Brennwerte für einzelne Biomassebestandteile aufgelistet. Die Einzelergebnisse sind in Tabelle 5.8 kurz dargestellt und es wird über einen Vorgriff auf das Kapitel 5.2.3.4 ein Vergleichswert zu Buchenholz errechnet.

**Tabelle 5.8:** Brennwerte in kWh kg<sup>-1</sup> diverser Reinstoffe und deren HTC-Produkte im Vergleich mit Buchenholz.

| Substanz  | Reinstoff | 180 °C                  | 200 °C                  | 220 °C                  | 280 °C   |
|---|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--|
| <b>Cellulose</b> [Lee 2016]                             | 4,6       | 5,3                     | 6,4                     | 7,4                     | 7,7  |
| <b>Lignin</b> [Lee 2016]                                | 5,7       | 6,1                     | 6,4                     | 6,9                     | 7,2  |
| <b>Hemicellulose</b> [Lee 2016]                         | 3,9       | 6,0                     | 6,3                     | 6,9                     | 7,4  |
| <b>Tahoe Mix</b> [Hoe 2011]<br>(t <sub>R</sub> = 0,5 h) | 5,6       |                         | 6,3 <sub>(215 °C)</sub> | 6,7 <sub>(235 °C)</sub> | 8,1 <sub>(275 °C)</sub><br>8,2 <sub>(295 °C)</sub> |
| <b><u>Buchenholz</u></b>                                |           |                         |                         |                         |  |
| <b>berechnet</b> (nach Literatur oben und Gl. 5.18)     | 4,7       | 5,7                     | 6,4                     | 7,1                     | 7,5  |
| <b>gemessen</b> (t <sub>R</sub> = 4 h)                  | 4,9       | 5,6 <sub>(150 °C)</sub> | 5,8                     |                         | 7,7 <sub>(250 °C)</sub>                            |

Letztlich bewirkt die HTC eine Defunktionalisierung der Kohle, wodurch Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt verringert werden, sodass der obere Brennwert der Substanz steigt. Dabei wird allerdings die erhaltene Masse am Ende der Umsetzung verringert, sodass ein Optimum zwischen Verkohlungsgrad und Ausbeute gefunden werden muss [Lee 2016].

#### **5.2.3.4 Zusammensetzung des Feststoffes und Validierung des Separationsansatzes**

In diesem Unterkapitel wird zum einen der Einfluss von Reaktionsdauer und Temperatur auf die Zusammensetzung des Feststoffes gezeigt, zum anderen wird auf den Separationsansatz eingegangen.

Der Separationsansatz wird genutzt, um Biomasse durch die Untersuchung von Modellkomponenten zu vereinfachen. Die Erkenntnisse sollen wiederum Rückschlüsse auf die HTC realer Biomasse liefern. Hierzu wird die Hypothese des linearen Ansatzes einer Globalabbaukinetik hinzugezogen. Kang et al. haben einen vergleichbaren Ansatz für die

Ausbeuten bei 225, 245 und 265 °C und 20 h mit D-Xylose, Cellulose, Lignin und Holzmehl durchgeführt [Kan 2012].

Um nun einen einheitlichen Datensatz verwenden zu können, wurde neben der im vorherigen Kapitel ausführlich beschriebenen Xylose auch Cellulose und Lignin zusätzlich einzeln in der HTC bei den Reaktionsbedingungen umgesetzt. Hieraus ergeben sich mit den Fitparametern  $a, b$  Zusammensetzungen und Ausbeuten, die von Temperatur und Reaktionsdauer abhängig sind. Durch diese Messungen wird für jede Substanz und Temperatur die Hyperbelfunktion (Gleichung 5.18) gelegt und mittels Excel-Solver® auf die geringste Fehlersumme angepasst:

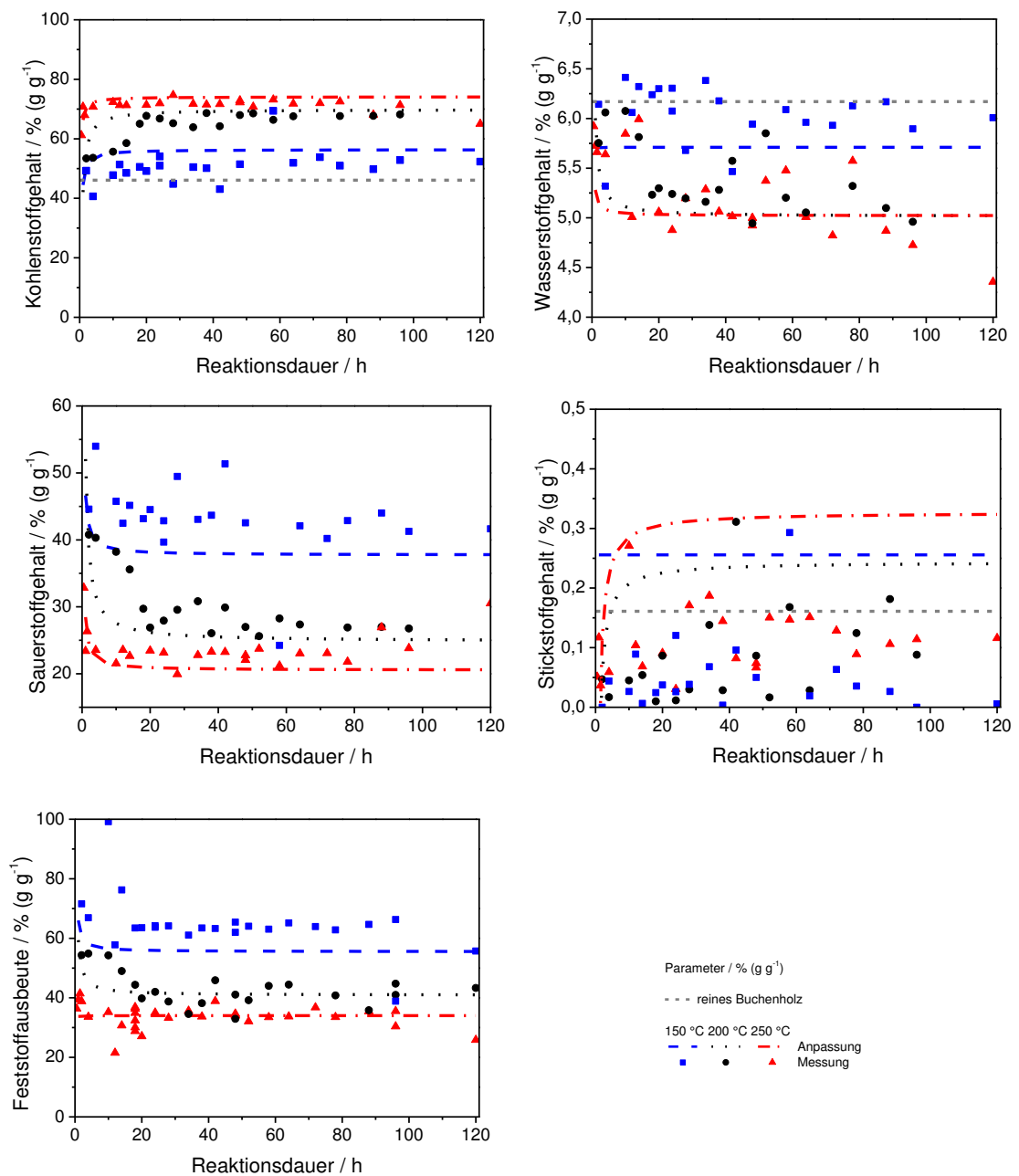
$$\text{Zusammensetzung der Modellsubstanz \% (g g}^{-1}\text{)} = a - \frac{b}{\tau} \quad 5.18$$

Der dadurch entstandene Parametersatz ist im Anhang (Kapitel 9.1) angefügt. Als Zusammensetzung des Buchenholzes wurden die Werte von Schwiderski et al. verwendet und angenommen, dass lediglich die Bestandteile Cellulose, Lignin und Hemicellulose (hier Xylose) vorkommen und somit 100 % ergeben [Sch 2015b]. Damit werden als lineare Gewichtungsfaktoren für die Hyperbeln der Substanzen (Cellulose: 43,82 %, Lignin: 29,87 %, Xylose: 26,31 %) erhalten. Aufsummiert (vgl. Kohlenstoffgehalt Gleichung 5.18 und 5.19) ergeben sich die in Abbildung 5.37 gezeigten Anpassungsfunktionen. Dabei ist in grau der Wert des reinen Buchenholzes dargestellt.

$$\%C(t_R)_{\text{Buchenholz}} = w_{\text{Cellulose}} \cdot \%C(t_R)_{\text{Cellulose}} + w_{\text{Lignin}} \cdot \%C(t_R)_{\text{Lignin}} + w_{\text{Xylose}} \cdot \%C(t_R)_{\text{Xylose}} \quad 5.18$$

$$\%C(t_R)_{\text{Buchenholz}} = 0,438 \cdot \%C(t_R)_{\text{Cellulose}} + 0,299 \cdot \%C(t_R)_{\text{Lignin}} + 0,263 \cdot \%C(t_R)_{\text{Xylose}} \quad 5.19$$

Mit den Graphen der Abbildung 5.37 wird der Verlauf der funktionellen Gruppen in Kapitel 5.2.3.1 und der Brennwertermittlung aus Kapitel 5.2.3.3 deutlich. Der maximale Kohlenstoffgehalt von Buchenholz-Kohle wird erst bei 250 °C und 4 h erreicht, allerdings kann mit 200 °C und ca. 24 h Reaktionsdauer ein ähnliches Produkt erhalten werden. Wie erwartet nimmt der Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt über die Reaktionsdauer und Temperaturerhöhung weiter ab, welches direkt mit der Abnahme der funktionellen Gruppen und steigenden Aromatisierung des Produktes sowie der Brennwerterhöhung korreliert. Der Stickstoffgehalt des Buchenholzes und damit auch der Kohle ist sehr gering, sodass dieser stark schwankt. Durch die Absenkung des Sauerstoffgehaltes wird auch die Feststoffausbeute geringer.



**Abbildung 5.37:** Vergleich des linear errechneten gegenüber den gemessenen Werten der Elementarzusammensetzung (mit reinem Buchenholz) und Ausbeute bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionsdauern.

Abbildung 5.37 macht deutlich, dass mit dem Ansatz einer linearen globalen Abbaukinetik und den (Einzel-)Ergebnissen des Separationsansatzes sehr gut die HTC von Buchenholz beschrieben werden kann. Damit trägt der Separationsansatz zum Verständnis der HTC bei und kann prädiktiv genutzt werden. Dennoch sollte dieser Ansatz durch weitere Biomassen mit unterschiedlichen Bestandteilen untersucht und das Modell gegebenenfalls verfeinert

---

werden. Eine Anpassung hinsichtlich der Komponenten Öle/Fette und Proteine ist weiterhin nötig, um komplexere Biomasse-mischungen wie z.B. „Braune Tonne“ beschreiben zu können. Da diese Substanzen alleine keine bzw. kaum Feststoff bilden, müssen binäre Mischungen z.B. mit Lignin oder Kohlenhydraten verwendet werden, um das Reaktionsverhalten beschreiben zu können. Bei der Weiterentwicklung dieses Ansatzes sollte die Anwenderfreundlichkeit aber nicht beeinträchtigt werden.

---

#### 5.2.4 Zusammenfassung

---

Durch den Umsatz von Buchenholz können Hölzer aus Gartengrünschnitt, wie sie in Herbst bzw. Winter vermehrt anfallen, nachgestellt und Erkenntnisse über das Reaktionsverhalten gesammelt werden. Die erhaltenen Ergebnisse zur HTC von Buchenholz sind im Folgenden kurz stichpunktartig aufgezeigt.

- Kohlenstoffgehalt und die Energiedichte der Kohle werden erhöht
- Mit DRIFTS ist dies sehr gut beobachtbar
- Energiegehalt teilt sich auf in Reaktionswärme, gelöste Komponenten, Kohle und gasförmige Komponenten
- Die Stabilität der Produkte in der flüssigen Phase ist wie bei den Modellsubstanzen
- Die Partikelgröße hat im untersuchten Rahmen (Hauptkornbereiche 0,4-1,0 mm und 3,0-10,0 mm) keinen Einfluss
- Die optimale Betriebsfahrweise liegt im Bereich zwischen 200 °C und 24 h bzw. 250 °C und 4 h

Mit den Ergebnissen konnte auch der Ansatz einer „linearen Globalabbaukinetik“ für Buchenholz überprüft werden. Hierzu wurden die Biomassebestandteile Cellulose, Lignin und für Hemicellulose Xylose in der HTC untersucht und die Einzelergebnisse durch lineare Gewichtung ihres Anteils im Buchenholz verrechnet.

- Globale Abbaukinetik durch lineare Verrechnung der Biomassekomponenten liefert sehr gute Ergebnisse
  - $\%C(t_R)_{\text{Buchenholz}} = w_{\text{Cellulose}} \cdot \%C(t_R)_{\text{Cellulose}} + w_{\text{Lignin}} \cdot \%C(t_R)_{\text{Lignin}} + w_{\text{Xylose}} \cdot \%C(t_R)_{\text{Xylose}}$
- Separationsansatz liefert aussagekräftige und anwendbare Daten



---

In der zukünftigen Forschung sollten zum Separationsansatz folgende Punkte weiter untersucht oder berücksichtigt werden:

- Zusätzliche Validierung durch andere Biomassen z.B. Rasenschnitt, (faules) Obst, Klärschlamm und andere regional verfügbare Abfallbiomassen
- Vergleich mit der Kombination aus Biomassen
- Einbindung der flüssigen Phase in den kinetischen Ansatz (aromatische und aliphatische Substanzen)
- Weitere Optimierung des Systems mit den Biomassekomponenten Öle/Fette und Proteine

---

## 6 Zusammenfassung

---

Um nachwachsende Rohstoffe wie Pflanzen oder Abfälle langfristig für den Menschen nutzbar zu machen, sind verschiedenen Verfahren denkbar. In dieser Arbeit wird die Hydrothermale Carbonisierung weitergehend untersucht, um kostengünstig natürlich feuchte Biomasse bzw. organische Abfälle nutzbar zu machen. Bei 150 - 250 °C wird die Ausgangssubstanz in Wasser autotherm zu einer energiereichen Bio-Kohle umgesetzt. Die Nutzung nicht nur als Energieträger, sondern auch als Kohlenstoffquelle für eine chemische Synthese wie z.B. den Fischer-Tropsch-Prozess ist eine denkbare Möglichkeit.

Durch die Anwendung dieses Verfahrens verringert sich der Ausstoß von zusätzlichem CO<sub>2</sub> und die Kohle kann im Zuge der Kohlenstoffeinlagerung (ccs, „carbon capture storage“) so auch dem Kohlenstoffkreislauf entnommen werden. Wenn langfristig für die HTC nur Abfälle und nicht speziell angebaute Biomasse verwendet werden, so ergibt sich auch kein Flächenkonflikt mit der Lebensmittelproduktion und das Potential der Biomasse-Verwertungskette kann wesentlich besser genutzt werden. In diesem Kontext liefert diese Arbeit Erkenntnisse und wissenschaftliche Zusammenhänge der ablaufenden Prozesse, um das Verfahren besser verstehen zu können.

Zum einen wird auf einen Baustein der Hemicellulose der Modellkomponenten Xylose und dessen Hauptabbauprodukt Furfural ein Reaktionsnetz ermittelt und der Feststoff auf seine Oberflächenfunktionen und Ausbeuten bei unterschiedlichen Reaktionsparametern untersucht (Kapitel 5.1).

Zum anderen wird eine reale Biomasse, Buchenholz, bei diesen Reaktionsbedingungen umgewandelt und deren Ergebnisse mit den Summenanteilen der Einzelbestandteile verglichen. Hierbei zeigt sich, dass sich Buchenholzspäne in der HTC so verhalten wie die Summe der Anteile von Lignin, Hemicellulose (D-Xylose) und Cellulose (Kapitel 5.2).

$$\%C(t_R)_{\text{Buchenholz}} = w_{\text{Cellulose}} \cdot \%C(t_R)_{\text{Cellulose}} + w_{\text{Lignin}} \cdot \%C(t_R)_{\text{Lignin}} + w_{\text{Xylose}} \cdot \%C(t_R)_{\text{Xylose}}$$

Mit diesen Ergebnissen kann zum einen die Umwandlung von Xylose besser verstanden werden, aber es wird auch ein einfaches Modell vorgestellt, dass bei wechselnder Zusammensetzung der Biomasse einen optimalen Betrieb der Anlage ermöglicht.

---

## 7 Ausblick

---

Weltweit sind die Folgen des Klimawandels spürbar und ein öffentlich viel genannter Grund ist der CO<sub>2</sub>-Ausstoß durch die Nutzung fossiler Rohstoffe. Hierzu wurde bereits 1992 die Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen verabschiedet, wodurch 1997 das Kyoto-Protokoll und 2016 das Pariser-Abkommen entstand. Diese verpflichten die teilnehmenden Industrieländer ihre Treibhausemissionen langfristig zu senken. Um diese Ziele zu erreichen muss die Nutzung fossiler Rohstoffe optimiert werden. Neben der Minderung von fossilem CO<sub>2</sub> und der Einlagerung („ccs“ carbon capture storage) gibt es auch die Möglichkeit nachwachsende Rohstoffe zu verwenden, um CO<sub>2</sub>-neutral zu arbeiten.

Die Nutzung nachwachsender Rohstoffe erfordert aber mehr als nur die Umstellung der Landwirtschaft von Nahrungsmitteln auf Energiepflanzen. Stattdessen sollte auf die Verwertung derzeit nicht genutzter Biomasse wie Abfälle abgezielt werden. Als Prozess ermöglicht die HTC eine verfahrenstechnisch einfache und energiesparende Aufwertung der Biomasse zu „Bio“-Kohle, die in bereits existierenden Strukturen genutzt oder als Kohlenstoffquelle für neue Herstellungsprozesse weiter umgewandelt werden kann.

In dieser Arbeit wurde ein Modell vorgestellt, dass die breite Anwendung der HTC ermöglicht. Dieses Modell sollte in weiteren Arbeiten und Untersuchungen um die Biomassebestandteile Öle/Fette und Proteine erweitert sowie mit anderen realen Biomassen verglichen und angepasst werden.

Ein komplettes Reaktionsschema der HTC, wie im ersten Teil der Auswertung vorgestellt, sollte ebenfalls weiter untersucht und dabei der Fokus auf die Reaktionen der Zersetzungsprodukte untereinander betrachtet werden. Mit diesen Informationen ist die Anwendung im Bereich der Klärschlamm- und Abfallaufbereitung wesentlich besser zu erreichen, da so gezielte unerwünschte Inhaltstoffe wie Medikamentenreste gezielt umgesetzt werden können. Ferner sollten Lösungen wie die dezentrale Umsetzung mittels HTC mit zentraler Verwertung der Bio-Kohle gerade in Ballungsräumen erprobt werden. Generell sollte die HTC auch bei anderen aktuellen Themen angewandt werden, wie z.B. der Überdüngung von Agrarflächen.

---

## 8 Literaturverzeichnis

---

- [Aid 2010] Aida, T. M.; Shiraishi, N.; Kubo, M.; Watanabe, M.; Smith Jr., R. L.: *Reaction kinetics of D-xylose in sub- and supercritical water*. J. of Supercritical Fluids, 55, 208-216, **2010**.
- [And 2012] Anderer, B. (AVA-CO2 Schweiz AG): *Hydrothermale Carbonisierung – Energie für die Zukunft*. Berichtsband zur Tagung: Folgenutzung von Deponien, Rainer Schuhmann, 104-110, 21.05.**2012**.
- [Ant 1991] Antal, M. J.; Leesomboon, T.; Mok, W. S.: *Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose*. Carbohydr. Res., 217, 71-85, **1991**.
- [Bac 2009] Baccile, N.; Laurent, G.; Babonneau, F.; Fayon, F.; Titirici, M.-M.; Antonietti, M.: *Structural Characterization of Hydrothermal Carbon Spheres by Advanced Solid-State MAS <sup>13</sup>C NMR Investigations*. J. Phys. Chem. C, 113, 9644-9654, **2009**.
- [Bae 2013] Bär, F.: *DRIFTS-Studie an hydrothermal carbonisiertem Vanillin und Lignin*. Masterarbeit, TU Darmstadt, **2013**.
- [Bje 1992] Bjerre, A. B.; Seorensen, E.: *Thermal decomposition of dilute aqueous formic acid solutions*. Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1574-1577, **1992**.
- [But 2017] Buttmann, M. (TerraNova Energy GmbH): *TerraNova@Ultra - Klärschlammverwertung statt teurer Entsorgung*. DBFZ Tagungsreader 6., 2. HTP-Fachforum, „Biobasierte hydrothermale Prozesse – Technologien zur stofflichen und energetischen Nutzung“ 2016, DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, 106-115, 25.01.**2017**.
- [Bre 2008] Bresinsky, A.; Körner, C; Kadereit, J. W.; Neuhaus, G.; Sonnewald, U.: *Lehrbuch der Botanik*. Spektrum, 36, **2008**.
- [Cot 2013] Cottre, T.: *Hydrothermale Carbonisierung von Aminosäure-Lignin Mischungen*. Bachelorarbeit, TU Darmstadt, **2013**.
- [Cur 2017] Curtze, J. H.: *Abbaukinetiken und –mechanismen von Lignin und Vanillin unter hydrothermalen Bedingungen*. Dissertation, TU Darmstadt, **2017**.

- 
- [Dan 2014] Danon, B.; Marcotullio, G.; de Jong W.: *Mechanistic and kinetic aspects of pentose dehydration towards furfural in aqueous media employing homogeneous catalysis*. Green Chem. 16, 39-54, **2014**.
- [Doe 2015] Dörr, T.: *Hydrothermale Carbonisierung - Ein Verfahren zur energetischen Verwertung von feuchter Biomasse: Untersuchung der Abbaumechanismen und -kinetiken am Beispiel von Proteinen sowie Ölen und Fetten*. Abschlussbericht für die Fritz und Margot Faudi-Stiftung, TU Darmstadt, **2015**.
- [Dro 2008] Drochner, A.; Symalla, M.; Vogel, H. G.: *Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS)*. Bunsen-Magazin 1, 10-24, **2008**.
- [Dun 1948] Dunlop, A. P.: *Furfural formation and behavior*. Ind Eng Chem 40, 2, 204-209, **1948**.
- [Fai 2008] Faix, O.: *Chemie des Holzes – Taschenbuch der Holztechnik*. Carl Hanser Verlag, Leipzig, 127-259, **2008**.
- [Fan 1993] Fanning, P. E.; Vannice, M. A.: *A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation*. Carbon 31, 5, 721-730, **1993**.
- [Fan 2008] Fang, Z.; Sato, T.; Smith Jr., R. L.; Inomata, H.; Arai, K.; Kozinski, J. A.: *Reaction chemistry and phase behavior of lignin in high-temperature and supercritical water*. Bioresource Technology 99, 3424-3430, **2008**.
- [Fig 1999] Figueiredo, J. L.; Pereira, M.F.R.; Freitas, M.M.A.; Órfão, J.J.M.: *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Carbon 37, 1379-1389, **1999**.
- [Fol 2014] Folbert, A.: *Kinetik der HTC von Lignin*. Bachelorarbeit, TU Darmstadt, **2014**.
- [Gan 1997] Gandini, A.; Belgacem, M. N.: *Furans in Polymer Chemistry*. Prog. Polym. Sci., 22, 1203-1379, **1997**.
- [Gar 1969] Garrett, E. R.; Dvorchik, B. H.: *Kinetics and mechanisms of the acid degradation of the aldopentoses to furfural*. J Pharm Sci 58, 7, 813-820, **1969**.
- [Gar 1999] Garrote, G.; Dominguez, H.; Parajo, J. C.: *Mild autohydrolysis: an environmentally friendly technology for xylooligosaccharide production from wood*. J. Chem. Technol. Biotechnol., 74, 1, 1101-1109, **1999**.

- 
- [Goc 2016] Gockel, L.: *Hydrothermale Carbonisierung von Xylose*. Bachelorarbeit, TU Darmstadt, **2016**.
- [Gre 2017] Grenol GmbH: [http://intercentre.de/wp-content/uploads/2016/10/Poster\\_Pr--s-Grenol\\_de.pdf](http://intercentre.de/wp-content/uploads/2016/10/Poster_Pr--s-Grenol_de.pdf) aufgerufen am 15.08.2017. Ebenfalls publiziert unter [Kuh 2017].
- [Gru 2011] Gruber, E.: *Grundlagen der Zellstofftechnologie*. Vorlesungsskript, Lehrgang „Papiertechnik“, Duale Hochschule Karlsruhe, 8 Hemicellulosen (Polyosen), Vers. 2011, 25.05.2011.
- [Har 2016] Hartmann, H.: *Brennstoffzusammensetzung und -eigenschaften*. Energie aus Biomasse, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin, **2016**.
- [Hoc 2011] Hocke, E.: *Hydrothermale Carbonisierung von Lignin unter Variation der Zusätze*. Bachelorarbeit, TU Darmstadt, **2011**.
- [Hoe 2011] Hoekman, S. K.; Broch, A.; Robbins, C.: *Hydrothermal Carbonization (HTC) of Lignocellulosic Biomass*. Energy Fuels, 25, 1802-1810, **2011**.
- [Hoy 2012] Hoydonckx, H. E.; van Rhijn, W.; de Dos, D. E.; Jacobs, P. A.: *Furfural and Derivates*. Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 16, 285-313, **2012**.
- [Jin 2007] Jing, Q.; Lü, X.: *Kinetics of Non-Catalyzed decomposition of D-xylose in high temperature liquid water*. Chin. J. Chem. Eng. 15, 5, 666-669, **2007**.
- [Kan 2012] Kang, S.; Li, X.; Fan, J.; Chang, J.: *Characterization of Hydrochars Produced by Hydrothermal Carbonization of Lignin, Cellulose, D-Xylose, and Wood Meal*. Ind. Eng. Chem. Res., 51, 9023-9031, **2012**.
- [Kim 2016] Kim, T. H.; Ryu, J. H.; Oh, K. K.: *Low acid hydrothermal fractionation of Giant Miscanthus for production of xylose-rich hydrolysate and furfural*. Bioresource Technology 218, 367-372, **2016**.
- [Kro 2015] Krois, K.: *Kinetische Untersuchungen zur Hydrothermalen Carbonisierung von Glycerin*. Bachelorarbeit, TU Darmstadt, **2015**.

- 
- [Kuh 2017] Kuhles, A. (Grenol GmbH): Dauerbetriebserfahrungen mit einer industriellen HTC-Anlage im kontinuierlichen Verfahren. DBFZ Tagungsreader 6., 2. HTP-Fachforum, „Biobasierte hydrothermale Prozesse – Technologien zur stofflichen und energetischen Nutzung“ 2016, DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, 96-104, 25.01.2017.
- [Lam 2014] Lamminpää, K.; Ahola, J.; Tanskanen, J.: *Kinetics of furfural destruction in a formic acid medium*. RSC Adv., 4, 60243-60248, 2014.
- [Lam 2015] Lamminpää, K.: *Formic acid catalyzed xylose dehydration into furfural*. Dissertation, Acta Universitatis Ouluensis C 543, 2015.
- [Lee 2016] Kim, D.; Lee, K.; Park, K. Y.: *Upgrading the characteristics of biochar from cellulose, lignin and xylan for solid biofuel production from biomass by hydrothermal carbonisation*. J. Ind. Eng. Chem. 42, 95-100, 2016.
- [Lie 2013] Liebeck, M.; Vogel, H. G.: *Ein nachhaltiges Konzept zur Bereitstellung von reinem CO<sub>2</sub> als C-Quelle für Solarfuels – Synergien zwischen Biokohle und Biogas*. Chem. Ing. Tech. 85, 5, 618-624, 2013.
- [Lin 2004] Lin, L; Yao, Y.; Yoshioka, M.; Shiraishi, N.: *Liquefaction mechanism of cellulose in the presence of phenol under acid catalysis*. Carbohydrate Polymers, 57, 2, 123-129, 2004.
- [Mak 2009] Makishima, S.; Mizuno, M.; Sato, N.; Shinji, K.; Suzuki, M.; Nozaki, K.; Takahashi, F.; Kanda, T.; Amano, Y.: *Development of continuous flow type hydrothermal reactor for hemicellulose fraction recovery from corncob*. Bioresource Technology, 100, 2842-2848, 2009.
- [Mar 1921] Marcusson, J.: *Die Synthese der Humine und Huminsäuren*. Ber. dt. Chem. Ges., 54, 3, 542-545, 1921.
- [Miu 2001] Miura, K.; Mae, K.; Li, W.; Kusakawa, T.; Morozumi, F.; Kumano, A.: *Estimation of hydrogen bond distribution in coal through the analysis of OH stretching bands in diffuse reflectance infrared spectrum measured by in-situ technique*. Energy & Fuels 15, 599-610, 2001.

- 
- [Moe 2013] Möller, M.; Schröder, U.: *Hydrothermal production of furfural from xylose and xylan as model compounds for hemicelluloses*. RSC Adv., 3, 22253-22260, **2013**.
- [Moh 2006] Mohan, D.; Pittmann, C. U.; Steele, P. H.: *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review*. Energy & Fuels, 20, 3, 848-889, **2006**.
- [Nim 1974] Nimz, H.: *Beech Lignin – Proposal of a Constitutional Scheme*. Angewandte Chemie International Edition in English, 13, 5, 313-321, **1974**.
- [Oef 1992] Oefner, P. J.; Lanziner, A. H.; Bonn, G.; Bobleter, O.: *Quantitative Studies on Furfural and Organic Acid Formation during Hydrothermal, Acidic and Alkaline Degradation of D-Xylose*. Monatshefte für Chemie, 123, 547-556, **1992**.
- [Pfe 2011] Pfeifer, C.: *Einfluss von Proteinen auf die hydrothermale Carbonisierung von Glucose*. Masterarbeit, TU Darmstadt, **2011**.
- [Pin 2013] Pinto, P. C. R.; Costa, C. E.; Rodrigues, A. E.: *Oxidation of Lignin from Eucalyptus globulus Pulping Liquors to Produce Syringaldehyde and Vanillin*. Ind. Eng. Chem. Res., 52, 4421-4428, **2013**.
- [Pre 2017] Presse- und Informationsamt der Bundesregierung, <https://www.bundesregierung.de/Content/DE/Artikel/2017/06/2017-06-02-usa-ausstieg-klimaabkommen.html> aufgerufen am 23.08.2017.
- [Pro 2014] Prosch, S.: *Untersuchungen zur Hydrothermalen Carbonisierung von Glycerin*. Bachelorarbeit, TU Darmstadt, **2014**.
- [Rie 2016] Riehl, R.: *Kinetik der Hydrothermalen Carbonisierung von Buchenholz*. Bachelorarbeit, TU Darmstadt, **2016**.
- [Sai 1986] Saiz-Jimenez, C.; De Leeuw, J. W.: *Lignin pyrolysis products: Their structures and their significance as biomarkers*. Org. Geochem., 10, 869-876, **1986**.
- [Sch 2015] Schedlbauer, T.: *DRIFTS-Studie an hydrothermal carbonisiertem Furfural*. Masterarbeit, TU Darmstadt, **2015**.
- [Sch 2015b] Schwiderski, M.; Kruse, A.: *Aluminiumchlorid-katalysierter Organsolv-Auflösung von Buchenholz*. Chem. Ing. Tech., 87, 7, 922-930, **2015**.



- 
- [Sev 2009] Sevilla, M.; Fuertes, A. B.: *Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides*. Chem. Eur. J. 15, 4195-4203, **2009**.
- [Sev 2009b] Sevilla, M.; Fuertes, A. B.: *The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose*. Carbon 47, 2281-2289, **2009**.
- [Sha 2004] Shamara, R.K.; Wooten, J.B.; Baliga, V.L.; Lin, X.; Chan, W.G.; Hajallogol, M.R.: *Characterization of chars from pyrolysis of lignin*. Fuel 83, 1469-1482, **2004**.
- [Ste 2014] Steffan, J.: *Hydrothermale Carbonisierung: Rückschlüsse von Modellsubstanzen auf reale Biomassen*. Diplomarbeit, TU Darmstadt, **2014**.
- [Tha 2014] Thakur, V. K.; Thakur, M. K.; Raghavan, P.; Kessler, M. R.: *Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications: A Review*. ACS Sustainable Chem. Eng., 2, 5, 1072-1092, **2014**.
- [Tit 2008] Titirici, M.; Antonietti, M.; Baccile, N.: *Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses*. Green Chem., 10, 1204-1212, **2008**.
- [Voe 2010] Voet, D.; Voet, J. G.; Pratt, C. W.: *Lehrbuch der Biochemie*, 2. aktual. und erw. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2010**.
- [Vor 2009] Vorlop, K.-D.; Schuchardt, F.; Prüße, U.: *Hydrothermale Carbonisierung – Analyse und Ausblick*. Gülzower Fachgespräche, 33, 64-87, **2009**.
- [Vog 2016] Vogel, F.: *Hydrothermale Verfahren*. Springer Verlag, Energie aus Biomasse, 3. Auflage, 1267-1337, **2016**.
- [Wan 2001] Wang, Q.; Li, H.; Chen, L.; Huang, X.: *Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores*. Carbon, 39, 2211-2214, **2001**.
- [Wan 2002] Wang, Q., Li, H.; Chen, L.; Huang, X.: *Novel spherical microporous carbon as anode material for Li-ion batteries*. Solid State Ionics, 152-153, 43-50, **2002**.
- [Wei 2010] Weingarten, R.; Cho, J.; Conner, Wm. C.; Huber, G. W.: *Kinetics of furfural production by dehydration of xylose in a biphasic reactor with microwave heating*. Green Chem 12, 8, 1423-1429, **2010**.
-

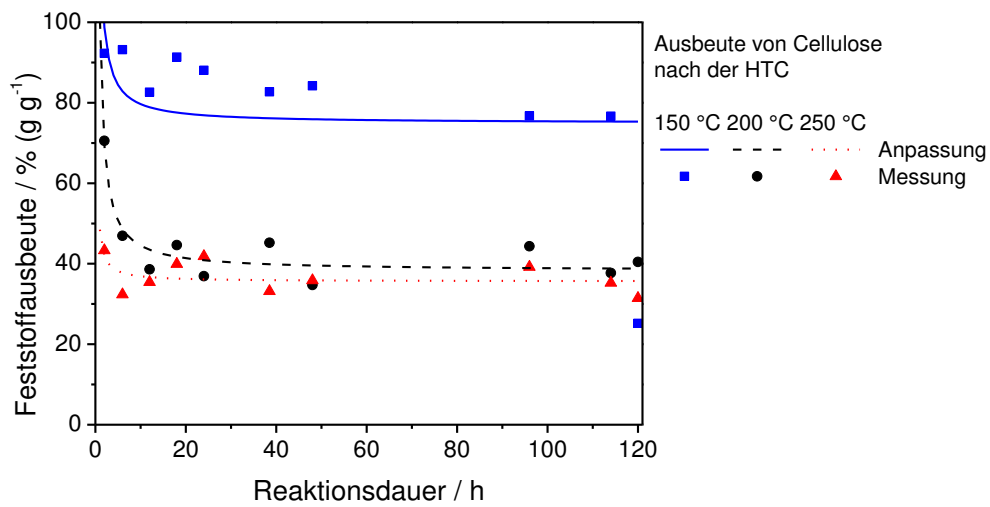
- 
- [Wol 2009] Wolf, B.: *Hydrothermale Carbonisierung – Historie, Grundlagen und Wettbewerbsfähigkeit*. Gülzower Fachgespräche, 33, 8-19, **2009**.
- [Yao 2007] Yao, C.; Shin, Y.; Wang, L.; Windisch, C. F. Jr.; Samuels, W. D.; Arey, B. W.; Wang, C.; Risen, W. M. Jr.; Exarhos, G. J.: *Hydrothermal Dehydration of Aqueous Fructose Solutions in a Closed System*. J. Phys. Chem C, 111, 42, 15141-15145, **2007**.
- [Yon 2012] Yong, T. L.-K.; Matsumura, Y.: *Reaction Kinetics of the Lignin Conversion in Supercritical Water*. Ind. Eng. Chem. Res., 51, 11975-11988, **2012**.
- [Zha 2012] Zhan, M.; Yang, H.; Liu, Y.; Sun, X., Zhang, D; Xue, D.: *First identification of primary nanoparticles in the aggregation of HMF*. Nanosclae Research Letters, 7, 38, **2012**.
- [Zei 2000] Zeitsch, K. J.: *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*. Elsevier, 13, **2000**.

## 9 Anhang

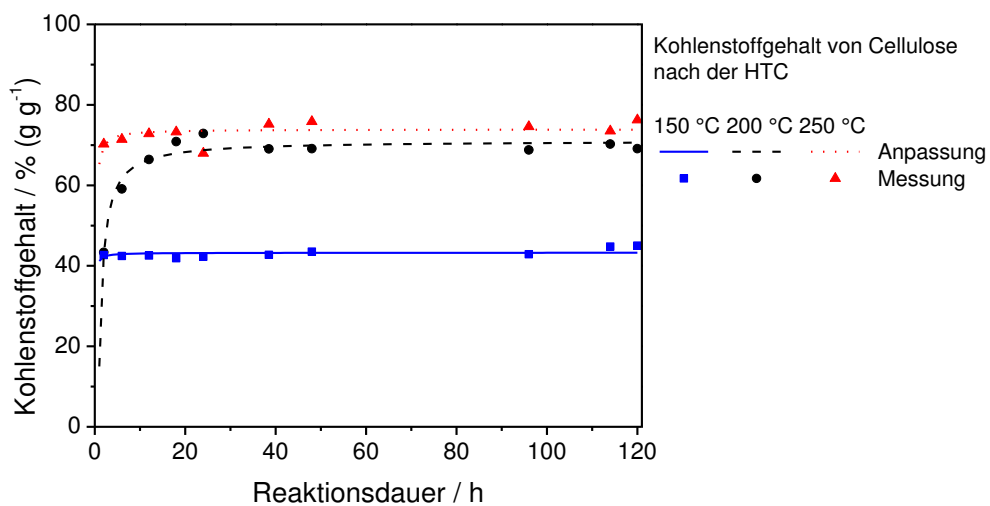
### 9.1 Zu Kapitel 5.2.3.4

**Tabelle 9.1:** Parameter für die Hyperbeln des Ansatzes einer linearen Globalabbaukinetik.

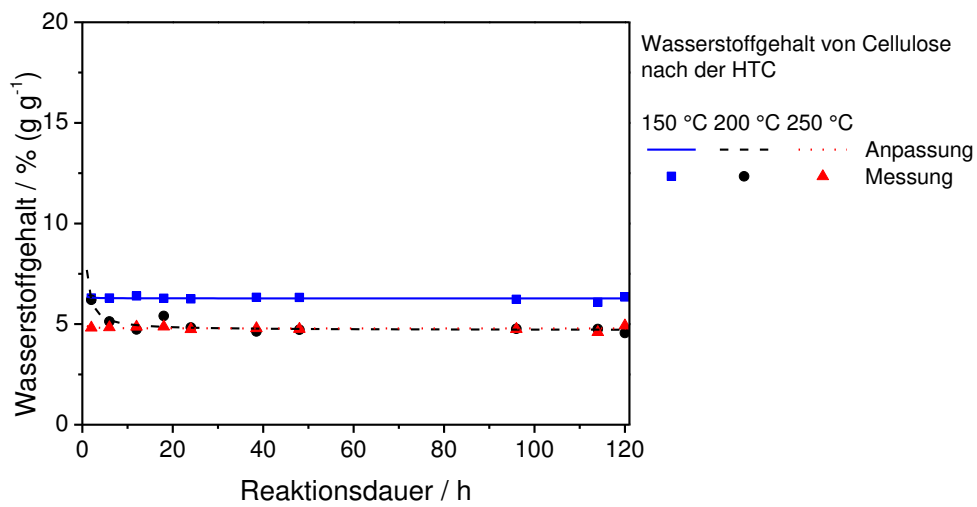
| T / K     | C-Gehalt / % (g g <sup>-1</sup> ) |         | H-Gehalt / % (g g <sup>-1</sup> ) |         | O-Gehalt / % (g g <sup>-1</sup> ) |         | N-Gehalt / % (g g <sup>-1</sup> ) |         | Ausbeute / % (g g <sup>-1</sup> ) |         |
|-----------|-----------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|
|           | a / %                             | b / %*h | a / %                             | b / %*h | a / %                             | b / %*h | a / %                             | b / %*h | a / %                             | b / %*h |
| Cellulose | 423,15                            | 43,26   | 2,07                              | 6,28    | -0,08                             | 50,46   | -1,99                             |         | 74,91                             | -47,61  |
|           | 473,15                            | 71,07   | 56,06                             | 4,70    | -3,00                             | 24,15   | -53,19                            |         | 38,28                             | -62,19  |
|           | 523,15                            | 73,91   | 8,63                              | 4,78    | -0,12                             | 21,31   | -8,51                             |         | 35,59                             | -12,89  |
| Lignin    | 423,15                            | 67,16   | 6,70                              | 6,11    | 0,14                              | 25,89   | -6,61                             | 0,86    | 55,85                             | 1,78    |
|           | 473,15                            | 69,97   | 9,03                              | 5,95    | 0,54                              | 23,27   | -10,81                            | 0,82    | 48,85                             | 0,00    |
|           | 523,15                            | 73,07   | 11,41                             | 5,39    | -1,08                             | 20,44   | -11,74                            | 1,10    | 37,44                             | 18,39   |
| Xylose    | 423,15                            | 66,02   | 34,15                             | 4,31    | 0,00                              | 29,94   | -23,06                            |         | 22,75                             | 37,31   |
|           | 473,15                            | 67,80   | 2,06                              | 4,48    | 0,62                              | 27,72   | -2,69                             |         | 36,10                             | 33,22   |
|           | 523,15                            | 75,66   | 2,22                              | 4,99    | 0,43                              | 19,35   | -2,65                             |         | 27,50                             | 1,58    |



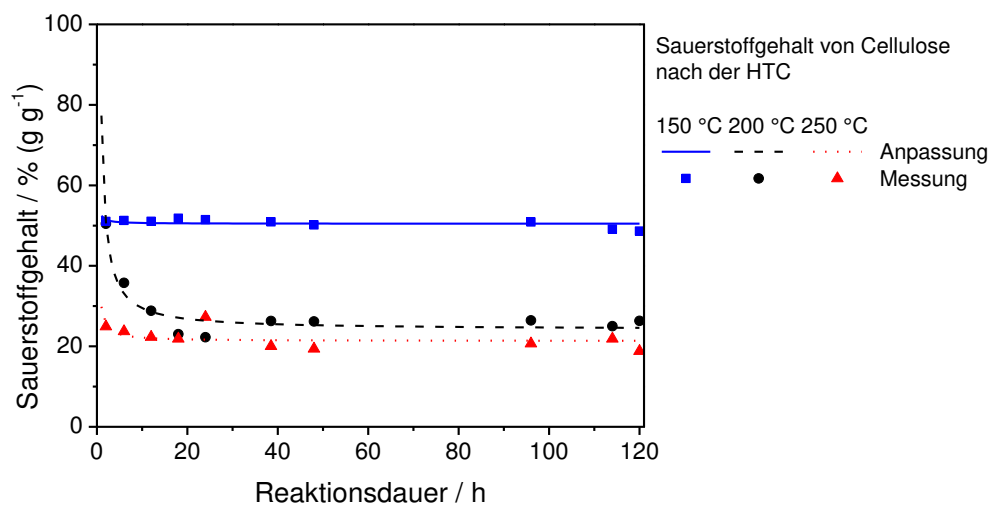
**Abbildung 9.1:** Ausbeute von Cellulose nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung.



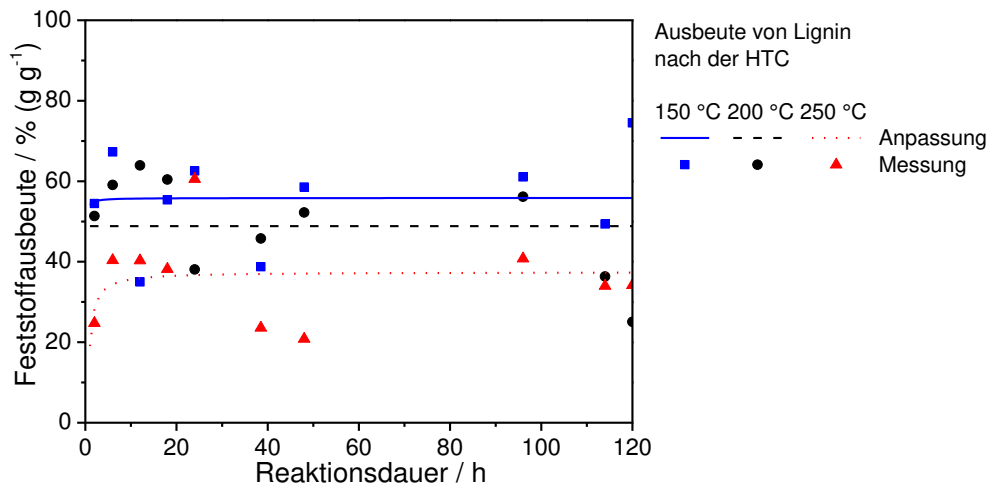
**Abbildung 9.2:** Kohlenstoffgehalt von Cellulose nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung.



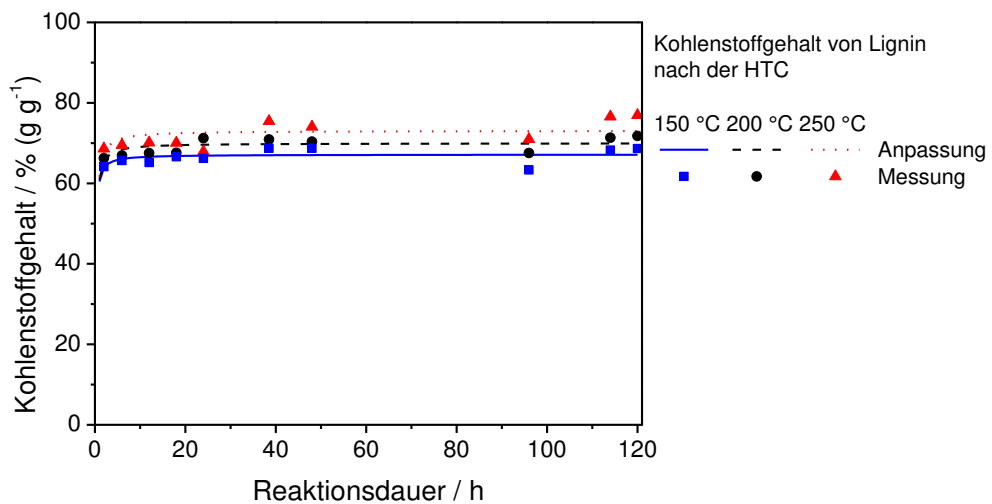
**Abbildung 9.3:** Wasserstoffgehalt von Cellulose nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung.



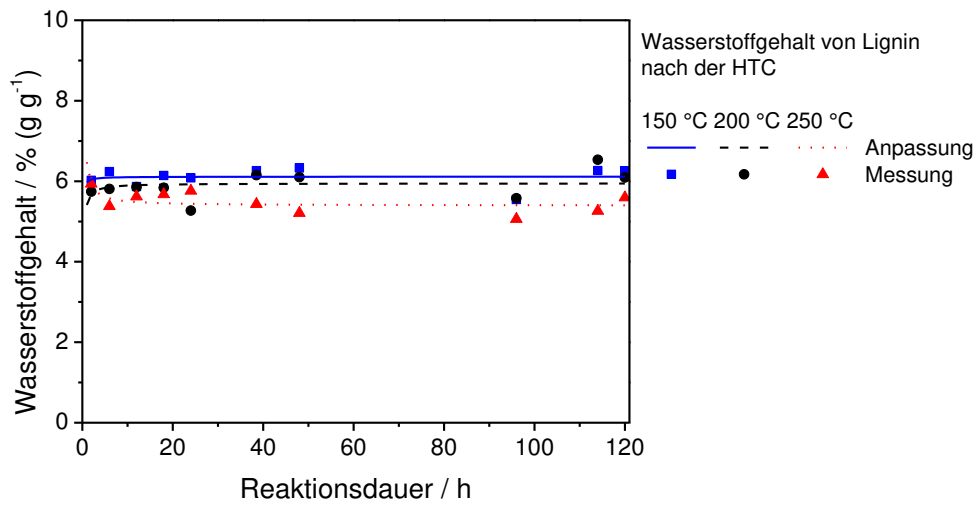
**Abbildung 9.4:** Sauerstoffgehalt von Cellulose nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung.



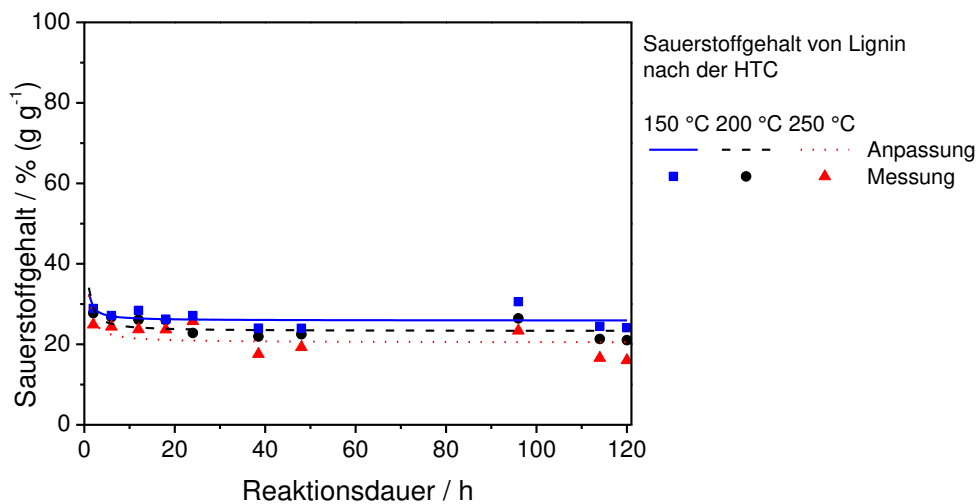
**Abbildung 9.5:** Ausbeute von Lignin nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung.



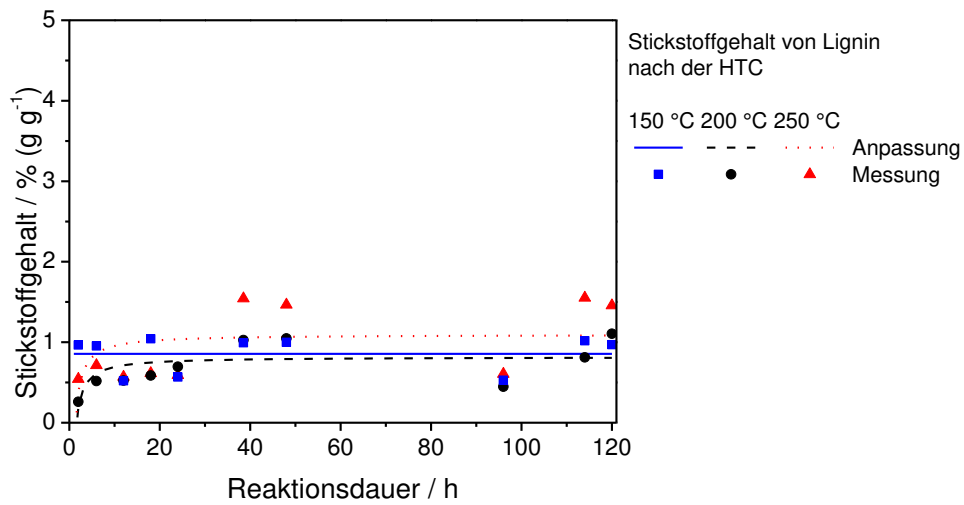
**Abbildung 9.6:** Kohlenstoffgehalt von Lignin nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung.



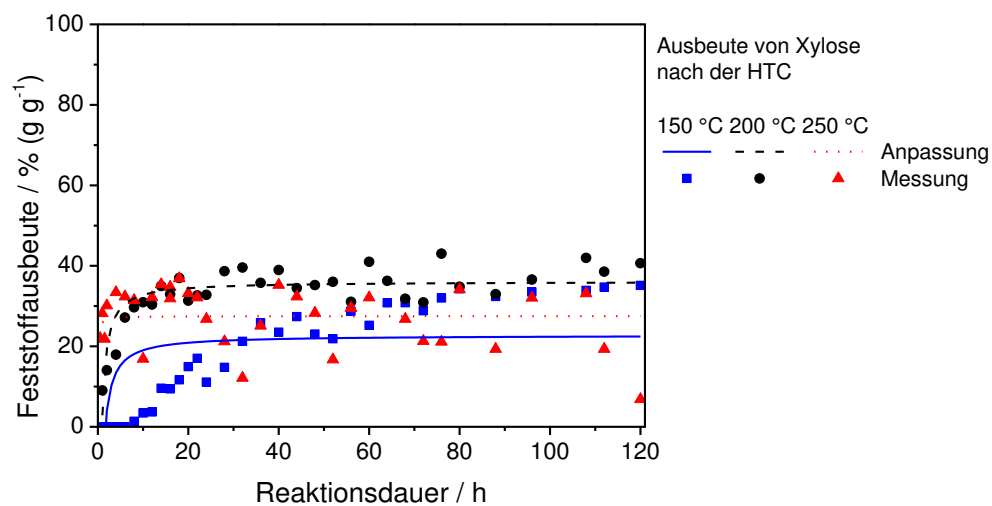
**Abbildung 9.7:** Wasserstoffgehalt von Lignin nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung.



**Abbildung 9.8:** Sauerstoffgehalt von Lignin nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung.

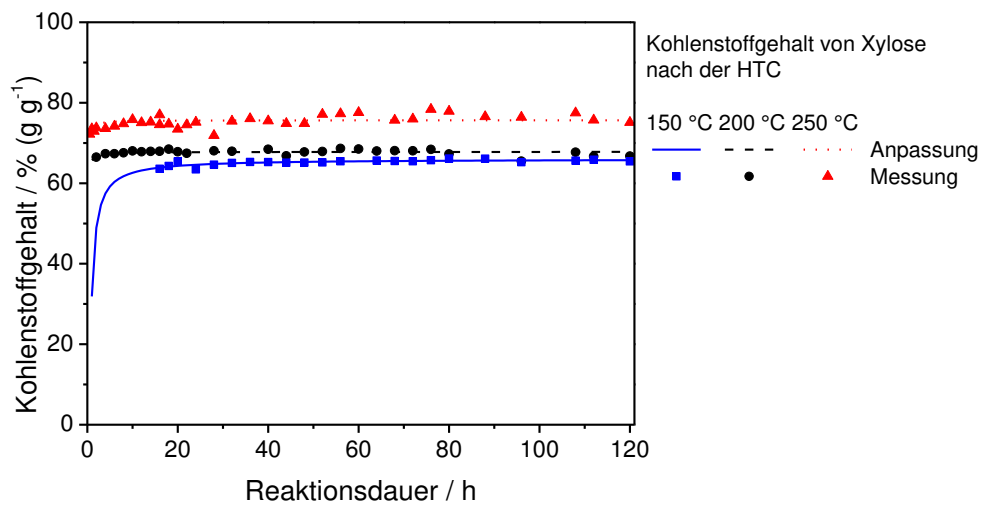


**Abbildung 9.9:** Stickstoffgehalt von Lignin nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung.

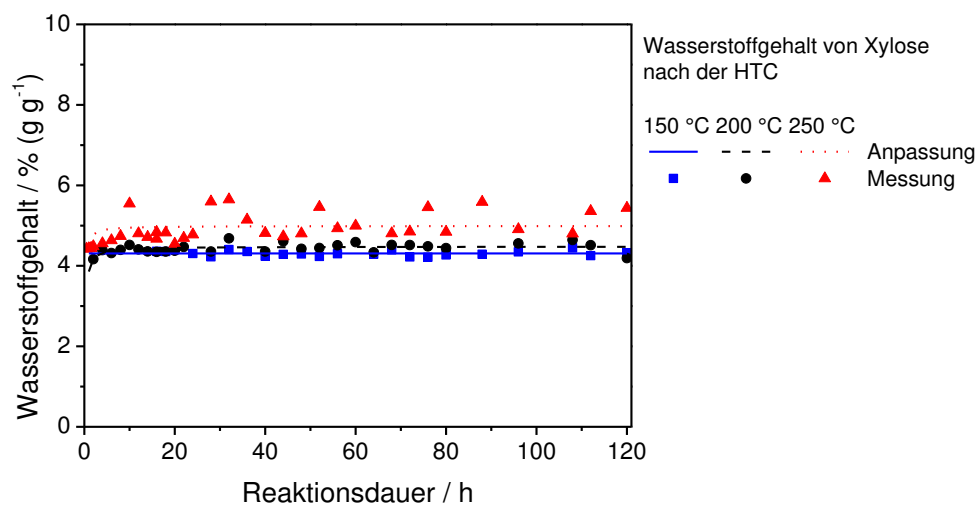


**Abbildung 9.10:** Ausbeute von Xylose nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung.

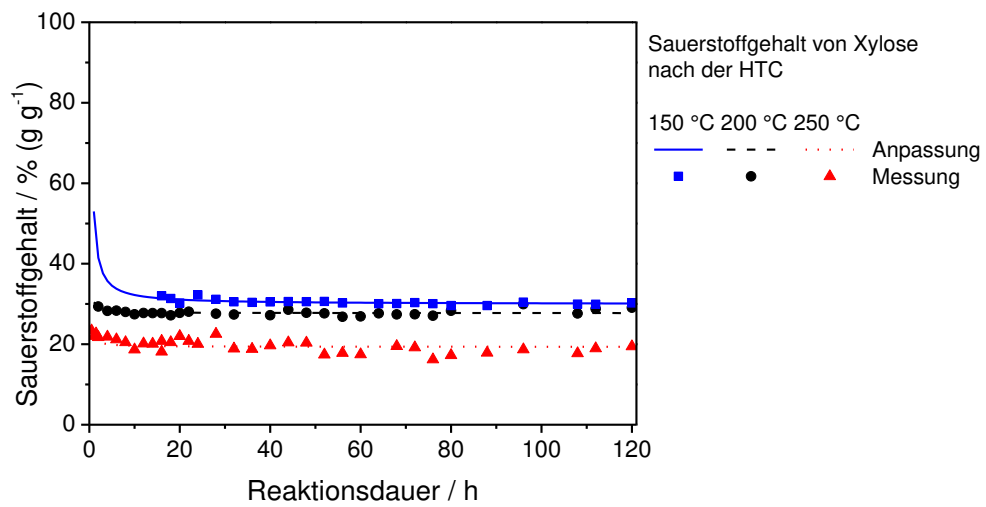




**Abbildung 9.11:** Kohlenstoffgehalt von Xylose nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung.



**Abbildung 9.12:** Wasserstoffgehalt von Xylose nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung.



**Abbildung 9.13:** Sauerstoffgehalt von Xylose nach der HTC bei unterschiedlichen Temperaturen mit hyperbolischer Anpassung.

---

Einhausen, den 23.04.2018

Fabian Bär  
Römerstraße 2  
64683 Einhausen

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

---

Fabian Bär

---

Einhausen, den 23.04.2018

Fabian Bär

Römerstraße 2

64683 Einhausen

#### Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

---

Fabian Bär

---

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name            Fabian Bär

Anschrift       Römerstraße 2  
                    64683 Einhausen

Geburtstag     21.05.1989

Geburtsort     Worms

### Werdegang

12/2013 – 05/2017   Promotion im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel, Ernst-Berl-  
                                 Institut für makromolekulare und technische Chemie, Technische  
                                 Universität Darmstadt

10/2008 – 11/2013   Chemiestudium, Bachelor und Master, Technische Universität  
                                 Darmstadt

08/1999 – 06/2008   Grundschule Einhausen und Goethe Gymnasium Bensheim

Einhausen, 23.04.2018

---

Fabian Bär